

Eigenschaften der Sekundärphase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
und ihr Einfluß auf BaTiO_3 -Keramik

von

Ulrich Bast

Erlangen 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0007

Eigenschaften der Sekundärphase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
und ihr Einfluß auf BaTiO_3 -Keramik

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt
von
Ulrich Bast

Erlangen 1985

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: 29. Oktober 1985

Tag der Promotion: 12. Dezember 1985

Dekan: Prof. Dr. Brand

Berichterstatter: Prof. Dr. Oel

Prof. Dr. Zschau

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	4
2.1	BaTiO ₃ als ferroelektrischer Werkstoff	4
2.2	Defektmodell	6
2.3	Sperrschichten	11
2.4	Sekundärphase	13
3	WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN PROBENHERSTELLUNG UND GEFÜGEENTWICKLUNG	15
3.1	Herstellung von Bariumtitanatkeramik	15
3.1.1	Übersicht	15
3.1.2	Kontrolle und Diskussion der Parameter	17
3.1.2.1	Rohstoffcharakterisierung	17
3.1.2.2	Mahlvorgänge	21
3.1.2.3	Einfluß von Verunreinigungen	22
3.2	Entstehung von Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀ und seine Rolle beim Sintern von Bariumtitanatkeramik mit TiO ₂ -Überschuß	24
3.2.1	Calcinieren	24
3.2.2	Sintern	42
3.2.2.1	Entwicklung der Ti-reichen Phase	42
3.2.2.2	Schwindung	46
3.2.2.3	Anomales Kornwachstum	49
3.3	Herstellung von Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀	59
3.3.1	Keramische Herstellung	59
3.3.2	Ausscheiden aus der Flüssigphase	61
4	DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN VON UNDOTIERTEM Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀ UND IHR EINFLUSS AUF BARIUMTITANAT MIT TiO ₂ -ÜBERSCHUSS	63
4.1	Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀	63
4.2	Bariumtitanatkeramik mit TiO ₂ -Überschuß	65
4.2.1	Temperaturabhängigkeit der ε-Werte	65
4.2.2	Mischungsprobleme	67
5	REDOXVERHALTEN VON Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀ UND SEIN EINFLUSS AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON BARIUMTITANATKERAMIK MIT TiO ₂ -ÜBERSCHUSS	74
5.1	Einführung	74
5.2	Kristallstruktur und Gefüge	76
5.2.1	Röntgenographische Untersuchungen	76
5.2.2	Gefügeuntersuchungen	86
5.2.3	Zusammenfassung	92

5.3 Sauerstoffdiffusion und -leerstellenkonzentration	94
5.3.1 Experimentelles	94
5.3.1.1 Probenmaterial	94
5.3.1.2 Versuchsdurchführung	95
5.3.2 Ergebnisse und Diskussion	96
5.3.2.1 Auswertung	96
5.3.2.2 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$	101
5.3.2.3 BaTiO_3 -Keramik mit TiO_2 -Überschuß	105
5.4 Elektrische Eigenschaften	113
5.4.1 Experimentelles	113
5.4.2 Ergebnisse und Diskussion	115
5.5 Weiterführende Überlegungen	119
6 VERHALTEN VON $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ GEGENÜBER VERSCHIEDENEN DOTIERUNGEN	123
6.1 Einleitung	123
6.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	125
6.2.1 Elektrische Messungen	125
6.2.1.1 Niedrige Temperaturen	125
6.2.1.2 Hochtemperaturmessungen	131
6.2.2 Reduktionsversuche an Y-dotiertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$	137
6.2.3 Mikrosondenuntersuchungen	141
6.2.4 Röntgendiffraktometrie	144
6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	146
7 SCHLUSSBETRACHTUNGEN	150
8 ZUSAMMENFASSUNG	154
LITERATURVERZEICHNIS	157
LISTE DER VERWENDETEN FORMELZEICHEN	161

1. Einleitung

Bariumtitanatkeramik ist ein ferroelektrischer Werkstoff, der wegen seiner speziellen Eigenschaften vielfältige technische Anwendung findet.

In isolierendem Zustand wird er wegen seiner hohen Permittivität als Dielektrikum für Kondensatoren mit hoher Kapazität verwendet. Die Kapazität kann durch die Anwendung der Vielschichttechnik noch weiter gesteigert werden. Dabei werden viele Keramik- und Elektrodenschichten übereinander gestapelt und zu einem festen Block verbunden. Wird BaTiO_3 leitfähig dotiert, z.B. durch den Einbau kleiner Mengen Seltener Erden, entstehen u.U. Sperrschichten an den Korngrenzen. Dieser Effekt wird beim Sperrschichtkondensator genutzt. Hier ist die wirksame Dielektrikumsdicke durch die hintereinander geschalteten Sperrschichten an den Korngrenzen gegeben. Das Korninnere wirkt nur als leitfähige Verbindung. So werden extrem hohe Permittivitätszahlen erreicht. Ein anderer Spezialfall n-dotierter BaTiO_3 -Keramik ist der Kaltleiter. Hier führt die Wechselwirkung von Sperrschichtmechanismen und ferroelektrischen Phänomenen zur Entstehung des PTC- (Positive Temperature Coefficient) -Widerstandsverhaltens (ausführliche Darstellung in Kap. 2).

Bei der industriellen Herstellung von BaTiO_3 -Keramik werden die Rohstoffe BaCO_3 und TiO_2 meist nicht exakt stöchiometrisch eingewogen sondern mit einem TiO_2 -Überschuß von einigen Prozent, der beim Sintern als Flußmittel wirkt. Da die Löslichkeit des TiO_2 in BaTiO_3 zumindest sehr gering ist, entsteht dadurch eine Sekundärphase mit einem Ba:Ti-Verhältnis < 1 . In vielen Fällen handelt es sich dabei um die Phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (= B_6T_{17}).

Die Anwesenheit dieser Phase beeinflusst die Eigenschaften des keramischen Bauteils. Dies geschieht einerseits dadurch, daß die Eigenschaften der Sekundärphase ebenso wie die der Poren entsprechend einer (vorläufig unbekannten) Mischungsregel in

die Gesamteigenschaften der Proben eingehen. So ist besonders bei den dielektrischen Werten ein starker Einfluß der nicht ferroelektrischen Phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ zu erwarten. Die Veränderung der Leitfähigkeit von halbleitender Keramik durch die Sekundärphase ist davon abhängig, wie sich diese gegenüber den zugegebenen Dotierungssubstanzen verhält.

Andererseits wirkt sich die Sekundärphase durch ihre Rolle bei der keramischen Herstellung auch auf die Eigenschaften der Hauptphase BaTiO_3 (= BT) aus. So beeinflusst das Auftreten einer Flüssigphase beim Sintern entscheidend die Perowskitkorngröße und damit z.B. auch die Permittivitätszahl der dielektrischen Keramik. Es ist außerdem zu vermuten, daß die Sekundärphase an der Entstehung von Defekten, die für PTC-Keramik entscheidend sind (siehe Kap. 2), beteiligt ist und auf die Einstellung des entsprechenden Gleichgewichts bei veränderten Bedingungen (Temperatur, Atmosphäre) Einfluß nimmt.

In allen angesprochenen Fällen ist es von entscheidender Bedeutung, wie die Sekundärphase im keramischen Gefüge vorliegt. Eine inselförmige, in eine Matrix eingebettete Phase wird in ihrer Auswirkung sowohl auf Diffusionsvorgänge als auch auf Permittivitätszahl und Leitfähigkeit eine geringere Rolle spielen als eine durchgehende Korngrenzphase. Gerade die verschiedenen Aussagen zur Frage, ob in BaTiO_3 -Keramik zwischen den Perowskitkörnern ein Homöo- oder ein Heteroübergang vorliegt, führte zur Entwicklung verschiedener Kaltleitmodelle.

Über die Rolle der Sekundärphase(n) in Bariumtitanatkeramik mit TiO_2 -Überschuß (= BT+T) wurde in der Literatur bisher nur wenig veröffentlicht. So ergibt sich die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit: Es sollen sowohl die physikalischen Eigenschaften von B_6T_{17} als reine Phase als auch deren Auswirkung auf Bariumtitanatkeramik mit TiO_2 -Überschuß gemessen werden. Dazu werden Modellmassen, die undotiert sind oder nur eine Dotierungssubstanz und keine weiteren Zusätze enthalten, verwendet. Die Schwerpunkte der Untersuchungen sind dabei:

- Die durch die Sekundärphase verursachte Veränderung der dielektrischen Eigenschaften von Kondensatorkeramik,
- das Leitfähigkeitsverhalten von dotiertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und seine Auswirkung auf PTC-Keramik,
- das Verhalten von B_6T_{17} in reduzierender Atmosphäre, das sowohl für dielektrische als auch für halbleitende Keramik von Bedeutung ist (z.B. Reduktionsanfälligkeit bei Unedelmetallisierung, Einfluß von Sauerstoffleerstellen auf halbleitende Eigenschaften).

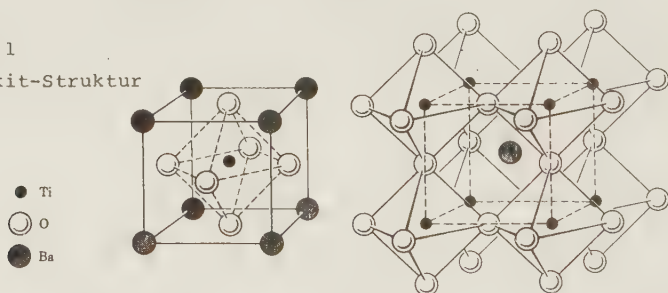
Wegen der großen Bedeutung der Gefügebildung wird weiterhin untersucht, wie Rohstoff- und Herstellungsparameter die Entstehung, Form und Verteilung der Sekundärphase in BT+T bestimmen. Wie die Sekundärphase ihrerseits die Ausbildung der Hauptphase beeinflusst, wird überblicksmäßig beschrieben und kurz diskutiert.

2. Grundlagen

2.1 BaTiO₃ als ferroelektrischer Werkstoff

Bariumtitanat, das oberhalb von 1460°C eine hexagonale Kristallstruktur besitzt [1], kristallisiert bei niedrigen Temperaturen im Perowskitgitter [2]. In der kubischen Elementarzelle (Fig 2.1) sitzen die Ba-Ionen an den Würfellecken, die Sauerstoffionen in den Flächenmitten und das Ti-Ion in der Raummitte. Die Ti-Ionen sind somit oktaedrisch von acht Sauerstoffionen umgeben. Diese Oktaeder existieren auch bei den nicht perowskitischen Phasen im System BaTiO₃ - TiO₂.

Fig. 2.1
Perowskit-Struktur



Durch die Größe der Ba-Ionen wird das Gitter aufgeweitet, so daß das Ti-Ion im Sauerstoffoktaeder "klappert". Wegen der hohen thermischen Energie nimmt das Ti-Ion im kubischen Kristallgitter keine feste exzentrische Position ein, sondern wechselt zwischen acht energetisch gleichwertigen Lagen [3]. Oberhalb der Curie-Temperatur nimmt die Permittivitätszahl ϵ mit zunehmender Temperatur nach dem Curie-Weiß-Gesetz ab:

$$(2.1) \quad \epsilon = \frac{C}{T - T_C}$$

C ist die Curie-Weiß-Konstante, die bei BaTiO₃ den hohen Wert

von $>10^5$ K hat, T_C ist die Curie-Weiß-Temperatur, die bei ca. 110°C liegt.

Beim Unterschreiten der Curie-Temperatur findet eine spontane Polarisation der TiO_2 -Ketten in Richtung einer der drei Hauptachsen $\langle 100 \rangle$ statt, die Zahl der Lagen für das Ti-Ion reduziert sich auf vier. Das Kristallsystem verzerrt sich um ca. 1% tetragonal. Die dadurch entstehenden elektrischen Dipole sind in bestimmten Bereichen (Domänen) gleichgerichtet. In diesem ferroelektrischen Zustand ist die Permittivitätszahl anisotrop (Fig. 2.2). Zu unterscheiden sind die Richtungen parallel und senkrecht zur Polarisation.

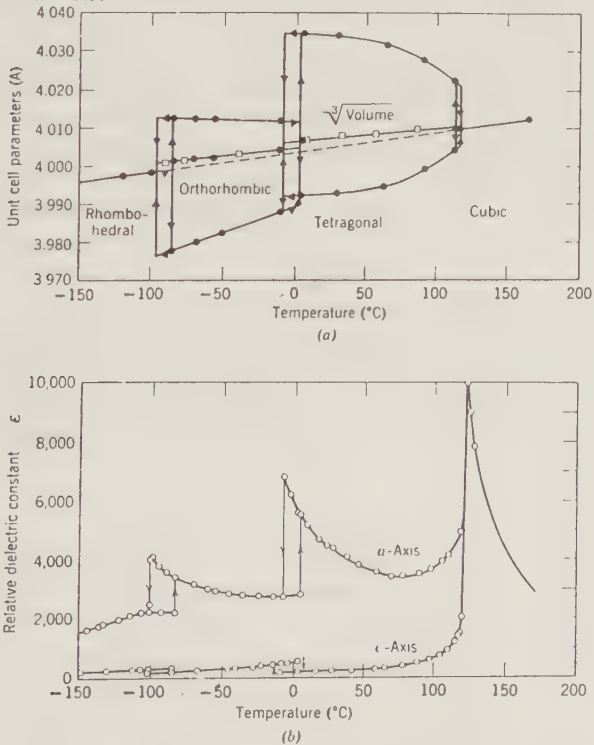


Fig. 2.2 Gitterkonstanten (a) und Permittivitätszahl (b) von BaTiO_3 als Funktion der Temperatur (nach [92] u. [93])

Bei ca. 0°C bzw. -70°C finden weitere Umwandlungen zu orthorhombischer bzw. rhomboedrischer (quasimonokliner) Symmetrie statt. Diese beiden Modifikationen sind ebenfalls ferroelektrisch.

2.2 Defektmodell

Reines Bariumtitanat ist bei Raumtemperatur wegen seines großen Bandabstands (siehe auch Fig. 2.4) ein guter Isolator. Durch Tempern unter reduzierenden Bedingungen bzw. durch Dotieren mit Ionen höherer Wertigkeit (z.B. La^{3+} , Y^{3+} , Nb^{5+}) kann dieses Material n-leitend gemacht werden. Für die Veränderung der Leitfähigkeit sind die dabei entstehenden Fehlstellen verantwortlich.

Thermodynamische Berechnungen und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck führten zur Entwicklung mehrerer Defektmodelle [4-11,21]. DANIELS und HÄRDTL [4, Part I] beschreiben ein Modell, das mit einer möglichst geringen Zahl verschiedener Defekte auskommt. Interstitielle Gitterdefekte und die Wechselwirkung von Defekten werden ausgeschlossen. Wegen des Vorherrschens von A-Platz-Leerstellen werden Ti-Leerstellen vernachlässigt. Somit bleiben bei undotiertem BaTiO_3 neutrale, einfach und zweifach geladene Sauerstoff- und Bariumleerstellen. Die Elektroneutralitätsgleichung lautet dann:

$$(2.2) \quad n + [\text{V}_{\text{Ba}}'] + 2[\text{V}_{\text{Ba}}''] = p + [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$

Das Aussehen von $\sigma = f(\log p_{\text{O}_2})$ -Kurven im thermischen Gleichgewicht zeigt exemplarisch Fig. 2.3.

Anmerkung: Notation nach KRÖGER und VINK [12]

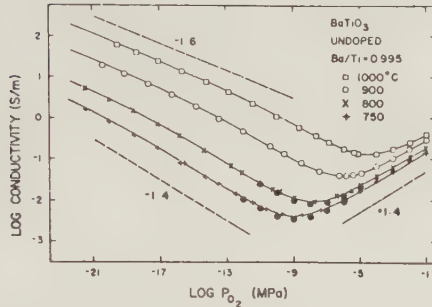


Fig 2.3 Leitfähigkeit von undotiertem BaTiO_3 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks (nach [5])

Typisch für diese Kurven ist der Wechsel des Ladungsträgertyps. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ist BaTiO_3 n-leitend, bei hohen p-leitend. Nach [4, Part I] überwiegen im p-leitenden Bereich die einfach geladenen Barium-leerstellen so sehr, daß sich die Neutralitätsbedingung näherungsweise reduziert auf:

$$(2.3) \quad p = [V_{\text{Ba}}']$$

Andere Autoren führen die p-Leitung auf Akzeptoren zurück, die z.B. durch Rohstoffverunreinigungen eingeschleppt werden.

Im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke gilt der Zusammenhang

$$(2.4) \quad \log \sigma = 1/m \log p_{\text{O}_2}$$

Einige Autoren berichten von einer Verschiebung von $m=-6$ in Richtung $m=-4$ bei tieferen Temperaturen (siehe Fig. 2.3 !). Durch die reduzierende Atmosphäre werden einfach oder zweifach geladene Sauerstoffleerstellen gebildet:



Die zugehörigen Massenwirkungsgesetze lauten:

$$(2.6) \quad \begin{array}{l} [V_O^\bullet] \quad n \quad PO_2^{1/2} = K_1 \\ \text{bzw.} \quad [V_O^{\bullet\bullet}] \quad n^2 \quad PO_2^{1/2} = K_2 \quad K_i = \text{Konstante} \end{array}$$

Bei vernachlässigbarer p-Leitung gelten die Neutralitätsbedingungen

$$(2.7) \quad \begin{array}{l} [V_O^\bullet] = n \\ \text{bzw.} \quad 2 [V_O^{\bullet\bullet}] = n \end{array}$$

Die Leitfähigkeit σ ist dann gegeben durch

$$(2.8) \quad \sigma = e \mu n$$

mit μ = Beweglichkeit der Ladungsträger

e = Elementarladung

Aus (2.6), (2.7) und (2.8) folgt, daß im Falle einfach geladener Sauerstoffleerstellen gilt

$$(2.9) \quad \sigma \propto PO_2^{-1/4}$$

und im Fall zweifach geladener Sauerstoffleerstellen:

$$(2.10) \quad \sigma \propto PO_2^{-1/6}$$

Die beobachtete Verschiebung von $m=-4$ zu $m=-6$ deutet somit auf einen Wechsel des vorherrschenden Ladungszustands der durch die Reduktion gebildeten Sauerstoffleerstellen hin. Die Dissoziationsenergie für das zweite Elektron ist so hoch, daß es nur bei hohen Temperaturen abgegeben wird. Messungen der Leitfähigkeit reduzierter Proben zeigen dagegen, daß die Dissoziationsenergie des ersten Elektrons so gering ist, daß bereits im Bereich der Raumtemperatur vollständige Dissoziation vorliegt. Die Aktivierungsenergie ist hier sehr gering [13] (Siehe auch Kap. 5!).

Werden Donatoren in das BaTiO_3 -Gitter eingebaut, kommen weitere Fehlstellen dazu. Neben den Sauerstoffleerstellen können auch die Donatoren Elektronen an das Leitungsband abgeben. Metallionenleerstellen andererseits können Elektronen aufnehmen und somit als Akzeptoren wirken. Die Elektroneutralitätsgleichung wird um die Substitutionsstörstellen erweitert:

$$(2.11) \quad n + [V_{\text{Ba}}'] + 2[V_{\text{Ba}}''] = p + [V_{\text{O}}^\bullet] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [D^\bullet]$$

Aus dieser Gleichung und den zu den Dissoziationsreaktionen der Leerstellen gehörenden Massenwirkungsgesetzen konnten unter Verwendung von Meßergebnissen und einigen vereinfachenden Annahmen die Defektkonzentrationen in BT in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur berechnet werden [4, Part I]. Die Ergebnisse zeigen, daß die Leitfähigkeit nur in einem schmalen p_{O_2} -Bereich durch die Dotierungskonzentration gegeben ist. Gl. (2.10) reduziert sich in diesem Fall zu

$$(2.12) \quad n = [D]$$

Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken werden so viele $V_{\text{O}}^\bullet$ zusätzlich gebildet, daß der Einfluß der Dotierung zurückgedrängt wird. Die Neutralitätsbedingung lautet dann:

$$(2.13) \quad n = [V_{\text{O}}^\bullet]$$

Die Konzentration der Bariumleerstellen ist hier sehr niedrig. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken werden die Donatoren zunehmend durch zweifach geladene Bariumleerstellen kompensiert. Gleichung (2.11) vereinfacht sich zu:

$$(2.14) \quad 2[V_{\text{Ba}}''] = [D^\bullet]$$

In diesem Fall leistet die Dotierung keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit. Die Konzentration der Bariumleerstellen ist auch von der Temperatur abhängig. Bei hohen Temperaturen ($>1500^\circ\text{C}$) und hohem p_{O_2} (z.B. in Luft) erfolgt der Ladungs-

ausgleich durch elektronische Kompensation, bei tieferen Temperaturen ($<1220^{\circ}\text{C}$) durch Leerstellenkompensation. Daraus kann man ableiten, daß in n-dotiertem BT die Zahl der Barium-leerstellen mit fallender Temperatur zunimmt.

Aus den genannten Untersuchungen ergibt sich das in Fig. 2.4 dargestellte Bänderschema. Als Donator wurde hier La verwendet; andere gängige n-Dotierungen dürften ähnliche Term-lagen haben.

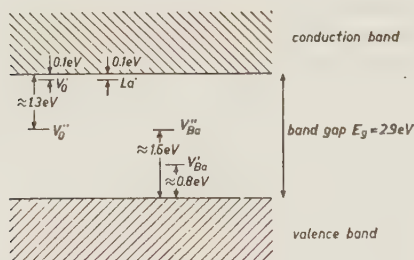
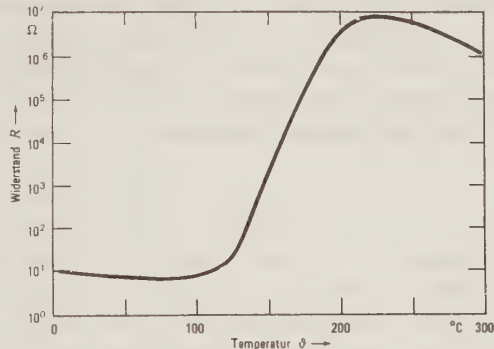


Fig. 2.4 Bänderschema von n-dotiertem BaTiO_3 nach [4]

2.3 Sperrschichten

Oxidierend gesinterte donatordotierte BT-Keramik hat eine charakteristische Widerstands-Temperatur-Kennlinie (Fig. 2.5). Bei zunehmender Temperatur fällt der Widerstand bis zu einem bestimmten Punkt leicht ab, steigt dann in einem schmalen Temperaturintervall bis zu sechs Dekaden an und fällt anschließend wieder ab.

Fig. 2.5
Kennlinie eines
Kaltleiters



Dieses Verhalten kann durch das HEYWANG-Modell [14] gedeutet werden. In diesem Modell wird eine flächenhafte Belegung der Kornoberflächen mit Akzeptoren angenommen. Die so entstehende negative Oberflächenladung führt zu einer Potentialaufbiegung an der Korngrenze. Die Höhe des Potentialbergs Φ wirkt sich auf die elektrische Leitfähigkeit aus:

$$(2.15) \quad \sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{e \Phi}{kT} \right)$$

σ_0 ist die Leitfähigkeit des Kornvolumens. Φ ist von der Permittivitätszahl ϵ des Materials abhängig:

$$(2.16) \quad \Phi = \frac{e N_A^2}{2 \epsilon \epsilon_0 [D]}$$

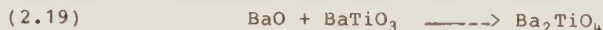
mit N_A = Akzeptorendichte an der Oberfläche
 ϵ_0 = Elektrische Feldkonstante
 $[D]$ = Donatorenkonzentration
 e = Elementarladung

Nach Curie-Weiß (Gl. 2.1) ist ϵ selbst von der Temperatur abhängig. Somit ergibt sich für die Abnahme der Leitfähigkeit oberhalb der Curie-Temperatur T_C :

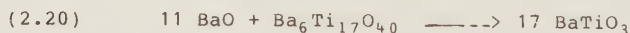
$$(2.17) \quad \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \propto - \frac{e^2 N_A^2 (T - T_C)}{2 \epsilon_0 [D] k T C} + \text{konst.}$$

Die erneute Abnahme des Widerstands nach Überschreiten des Maximums wird dadurch erklärt, daß mit zunehmender Temperatur wieder Elektronen, die an die Korngrenzakzeptoren gebunden sind, freigesetzt werden. Unterhalb der Curie-Temperatur ist der Widerstand der Keramik niedrig, weil im ferroelektrischen Material die Potentialbarrieren von der spontanen Polarisierung (zumindest teilweise [15,16]) kompensiert werden [31].

Es stellt sich die Frage, welcher Natur die Korngrenzakzeptorzustände sind. Nach einem Modell von DANIELS und WERNICKE [4, Part V] handelt es sich um Bariumleerstellen. Wie oben dargelegt wurde, werden bei der Abkühlung von n-dotiertem BaTiO_3 Bariumleerstellen gebildet. Das freiwerdende BaO reagiert entweder zu Bariumorthotitanat



oder mit Ti-reicher Sekundärphase zu Bariummetatitanat:



Damit wurde das HEYWANG-Modell erweitert auf eine intrinsische Randschicht, deren Dicke von den Abkühlbedingungen abhängt. Die Potentialerhöhung wird hier durch die negative Raumladungszone hervorgerufen. Die abnehmende Dicke der Diffusionsschicht kennzeichnet den Übergang vom Sperrschichtkondensator, bei dem die Kompensation der Sperrschichten durch die spontane Polarisierung nicht mehr stattfinden kann, zum PTC-Widerstand. Eine Verfeinerung der Theorie durch HANKE [17] berücksichtigt die temperaturabhängige Dicke der Raumladungszonen. Der Überdotierungseffekt und das Widerstandsmaximum in

der Kaltleiterkennlinie können so neu gedeutet werden.

Neben den Sperrschichtmodellen, die von einem Homöoübergang zwischen den Perowskitkörnern ausgehen, wurden auch Modelle vorgestellt, die einen Heteroübergang annehmen. GERTHSEN und HOFFMANN [18] und HOFFMANN [19,20] erweiterten den HEYWANGschen Ansatz durch die Berücksichtigung einer Zwischenschicht, deren Dicke sie mit $0.1 \dots 1 \mu\text{m}$ angeben. Aus Messungen der Kapazität einer Korngrenze ergibt sich die Permittivitätszahl der Zwischenschicht je nach Dicke zwischen 40 und 400. Bei einem Temperaturanstieg von 120° auf 160°C fällt dieser Wert um ca. 40 %. Neben $\text{Ba}(\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ kommen für die Korngrenzphase BaTi_2O_5 bzw. BaTi_3O_7 in Frage.

2.4 Sekundärphase

Die Löslichkeit von TiO_2 in BaTiO_3 ist gering. Die Zugabe von TiO_2 -Überschuß führt deshalb zur Bildung einer Ti-reichen Sekundärphase. KULCSAR [22] gibt dafür entsprechend dem Phasendiagramm von RASE und ROY [23] die Zusammensetzung BaTi_3O_7 an. GRAHAM et al. [24] bestimmten das Ba:Ti-Verhältnis der Sekundärphase zu 1:3. Nach neueren Untersuchungen von NEGAS et al. [25] (Fig. 2.6) und O'BRYAN et al. [26] ist $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ die erste stabile Ti-reiche Phase im System $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$. Nach diesem Phasendiagramm besteht eine Probe mit einem TiO_2 -Überschuß zwischen 0 und 183% nach dem Abkühlen von Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur aus einem Phasengemisch aus BaTiO_3 und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$.

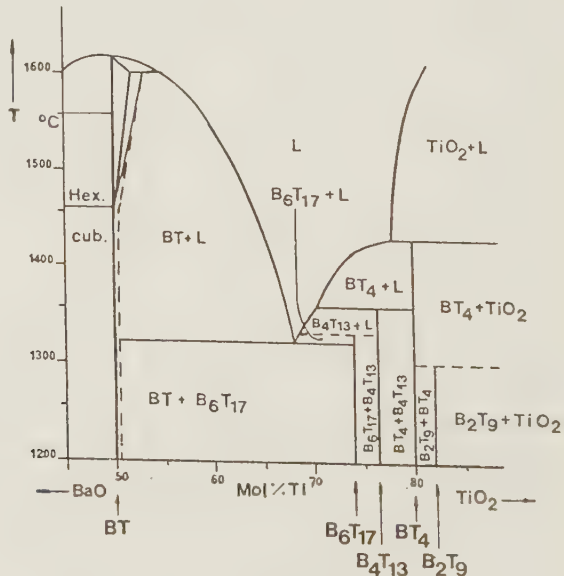
In der Literatur wurden unterschiedliche Angaben darüber veröffentlicht, ob die Sekundärphase glasig oder kristallin ist. Nach HAANSTRA und IHRIG [27] liegt sie in amorphem Zustand vor. KNAUER [28] dagegen zeigte, daß bei Proben, die in ihrer Zusammensetzung und Präparationsmethode den in der vorliegenden Arbeit verwendeten entsprachen, in den Zwickeln zwischen den Perowskitkörnern kristallines $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ eingeschlossen ist.

Die Kristallstruktur dieser Phase kann als dreidimensionales

Netzwerk ecken- und kantenverknüpfte TiO_6 -Oktaeder beschrieben werden [29]. In einer anderen Betrachtungsweise ist das Gitter aus dicht gepackten Ebenen von Ba- und O-Atomen aufgebaut. Die Ti-Atome besetzen die energetisch günstigsten Oktaederlücken. Die fast hexagonalen Schichten sind in [103]-Richtung gestapelt. Die kristallographische Identitätsperiode ist 24 Lagen oder drei Elementarzellen. Das Kristallsystem ist monoklin. BaO- oder TiO_2 -Überschuß sind in B_6T_{17} auch bei höherer Temperatur nicht löslich [30].

Nach Untersuchungen von KULCSAR [22] hat die Ti-reiche Phase (hier allerdings BaTi_3O_7) eine Permittivität von $\epsilon=60$. Durch Potentialkontrastbilder von Sb-dotierter PTC-Keramik zeigten HAANSTRA und IHRIG [31], daß der Strom in diesem Material über nahe zusammenliegende Perowskitkörner fließt. Der spezifische Widerstand der Sekundärphase ist größer als $10^5 \Omega\text{cm}$. Auch bei hohem Gehalt an Sekundärphase (bis zu 50 % TiO_2 -Überschuß) bleiben die Proben leitfähig. Der PTC-Effekt bleibt erhalten [33,34].

Fig. 2.6
Phasendiagramm
des Systems
 $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$
Nach [25]



3. Wechselwirkung zwischen Probenherstellung und Gefügeentwicklung

3.1 Herstellung von Bariumtitanatkeramik

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden nach der MO- (mixed-oxide)-Methode hergestellt. Dabei entsteht BaTiO_3 durch Festkörperreaktion während eines Reaktionsbrands bei Temperaturen oberhalb von 1000°C aus den Rohstoffen BaCO_3 und TiO_2 . Aus Kostengründen wird dieses Verfahren bei der industriellen Herstellung von Bariumtitanatkeramik gegenüber der synthetischen Präparation bevorzugt.

3.1.1 Übersicht

Das Schema der Herstellung nach der MO-Methode ist aus Fig. 3.1 ersichtlich. Die Rohstoffe BaCO_3 und TiO_2 und gegebenenfalls die Dotierungssubstanz(en) wurden im entsprechenden Molverhältnis eingewogen. Üblicherweise wurden Chargen von 1 Mol (≈ 277 g) oder $1/2$ Mol präpariert. Mit der doppelten Menge VE (voll entsalzt)-Wasser wurde die Masse in einer ersten Mahlung 16 h in einer Kugelmühle aus PVC gemahlen. Als Mahlkörper wurden dabei im allgemeinen Achatkugeln verwendet, in Ausnahmefällen Mahlkörper aus ZrO_2 .

Nach der ersten Mahlung wurde die Masse abgenutscht, und der Filterkuchen bei 80°C getrocknet. Zur Calcinierung befand sich der zerkleinerte Filterkuchen auf einer ZrO_2 -Unterlage in einer Al_2O_3 -Kapsel. Calcinierungszeit und -temperatur waren 2 h und 1100°C bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min. Anschließend wurde die Masse noch einmal 8 h gemahlen. Nach erneutem Abnutschen und Trocknen des Filterkuchens wurde die Masse im Mörser granuliert. Als Binder wurde 1 ml einer 10 %-igen wässrigen PVA (Polyvinylalkohol)-Lösung pro 10 g Masse zugegeben. Der Anteil des Granulats >0.32 mm wurde ausgesiebt

Mit einer hydraulischen Presse wurde das Granulat zu Scheiben (Durchmesser 15 mm, Dicke ca. 1.25 mm) verpreßt. Der Preßdruck betrug ca. 700 bar. Die Preßdichte lag durchwegs bei

Einwaage der Rohstoffe
 BaCO_3 TiO_2 (Dotierung)

↓
Mahlen

Kugelmühle, wässr. Medium
Mahlkörper: Achat oder ZrO_2
Mahldauer: 18 h

↓
Abnutschen und Trocknen

↓
Calcinieren

Temperatur: 1100 °C
Haltezeit: 2 h
Atmosphäre: Luft

↓
Mahlen

Kugelmühle, wässr. Medium
Mahlkörper: Achat oder ZrO_2
Mahldauer: 8 h

↓
Abnutschen und Trocknen

↓
Granulieren

Binder: PVA

↓
Pressen

Pressdruck: ca. 700 bar

↓
Sintern

versch. Temperaturprogramme
und Atmosphären

Fig. 3.1

Schema der Probenherstellung nach der mixed-oxide-Methode

etwa 55 bis 60% der theoretischen Dichte. Die Proben wurden bei Temperaturen zwischen 1000° und 1400°C in verschiedenen Atmosphären in elektrisch beheizten Kammer- oder Rohröfen gesintert. Übliche Heiz- bzw. Kühlraten waren 5 K/min oder 10 K/min. Die Sinterparameter (Temperatur, Zeit, Atmosphäre) variierten, je nachdem, welche Untersuchungen an den Proben durchgeführt werden sollten. Sie sind, ebenso wie Abweichungen von der beschriebenen Präparationsmethode, in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

3.1.2 Kontrolle und Diskussion der Parameter

3.1.2.1 Rohstoffcharakterisierung

Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die Rohstoffe, die bei der Herstellung von BT und B₆T₁₇ verwendet wurden.

Tab. 3.1	Rohstoff	Hersteller	Bemerkung
	BaCO ₃	Nippon Chem. Ind.	-
	TiO ₂	Toho Titanium Co.	-
	La ₂ O ₃	Merck	LAB
	Nb ₂ O ₅	Merck	Optipur
	Mn-Oxid	Fermac	RC2 70.70% Mn
	Y ₂ O ₃	Auer-Remy	99.99% rein

Die Rohstoffanalyse (Spektralanalyse) zeigte, daß TiO₂ einen Gehalt von $<10^{-3}$ Gew% Mg und $<10^{-1}$ Gew% Zr sowie geringe Spuren Si enthält. 87% des TiO₂ liegen als Rutil vor. BaCO₃ enthält Spuren von Ca, geringe Spuren von Si und sehr geringe Spuren von Mg.

Die Partikelgrößenverteilungen der Rohstoffe wurden mit einem Laser-Granulometer (Cilas 715) gemessen. Bei diesem Gerät wird die Partikelgrößenverteilung aus der Beugungsfigur eines an den Pulverteilchen gestreuten Laserstrahls errechnet [35]. Die Kurven von BaCO₃ und TiO₂ sind in Fig. 3.2 dargestellt.

Fig. 3.2

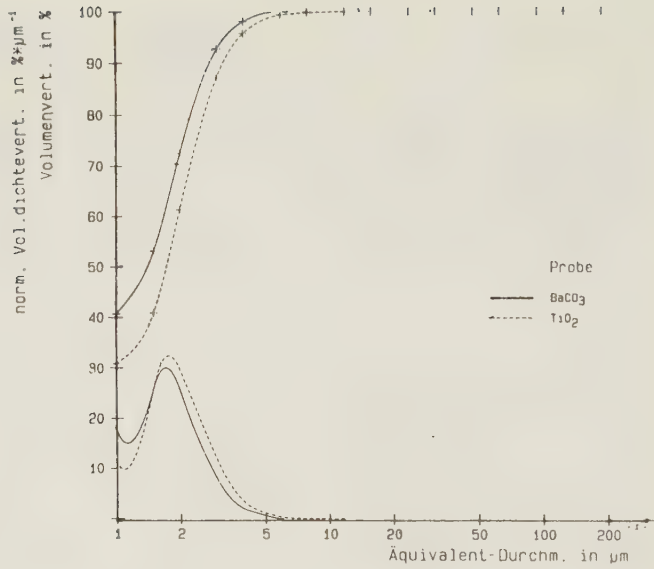
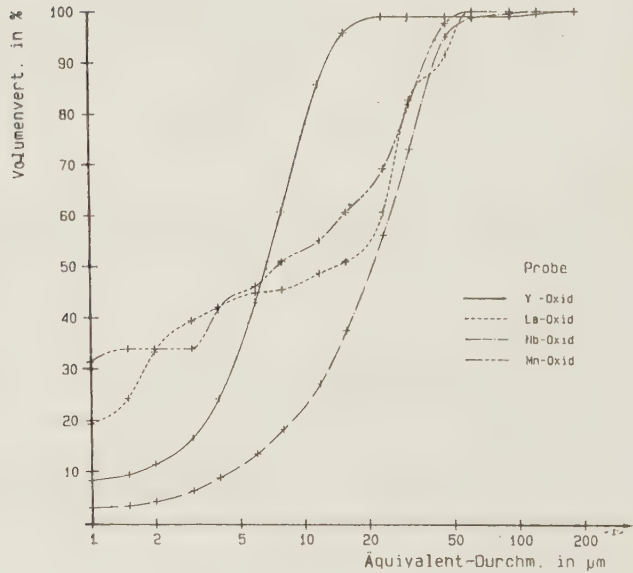


Fig. 3.3



Partikelgrößenverteilungen der zur Probenherstellung verwendeten Rohstoffe

Ein Vergleich von BaCO_3 und TiO_2 zeigt, daß sich die d_{50} -Werte nicht sehr stark unterscheiden (ca. $1.5 \mu\text{m}$ bei BaCO_3 , ca. $1.8 \mu\text{m}$ bei TiO_2). Deutlichere Unterschiede gibt es am groben und am feinen Ende der Verteilungskurven. Während BaCO_3 einen wesentlich größeren Feinanteil hat, erstreckt sich die Verteilung des TiO_2 weiter in den Bereich großer Körner. Selbst in den Größenklassen $6..8 \mu\text{m}$ und $8...12 \mu\text{m}$ sind noch Partikeln nachweisbar. Ihr Anteil an der Gesamtzahl der Teilchen ist zwar sehr gering, ihr Volumenanteil aber doch groß genug, um meßbar zu sein.

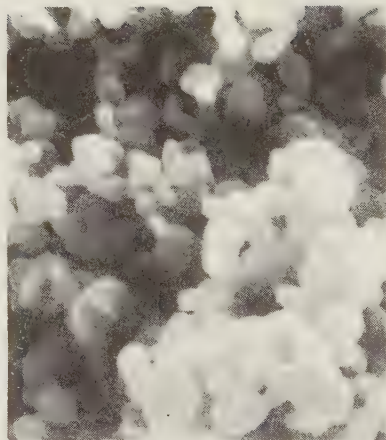
Weitere Granulometermessungen (Fig. 3.3) zeigen, daß die Partikelgrößenverteilungen der als Dotierung verwendeten Oxide sich sowohl untereinander als auch von denen der Hauptbestandteile BaCO_3 und TiO_2 deutlich unterscheiden. Interessant ist hier die extrem breite und multimodale Verteilung von La- und Mn-Oxid. Die Verteilungen von Y- und Nb-Oxid sind dagegen schmaler und monomodal. Sie unterscheiden sich in der Lage ihres Maximums (Y_2O_3 : $d_{50}=6 \mu\text{m}$, Nb_2O_5 : $d_{50}=22 \mu\text{m}$) allerdings stark von den Hauptbestandteilen. Die Mischung von Pulvern mit stark unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen ist sehr problematisch.

Zur Untersuchung der Morphologie von BaCO_3 und TiO_2 wurden REM-Bilder der Rohstoffe angefertigt. Wie Fig 3.4a zeigt, enthält der TiO_2 -Rohstoff sowohl Primärteilchen in der Größenordnung $1 \mu\text{m}$ als auch Agglomerate bis $>20 \mu\text{m}$. Die Größenverteilung der Primärteilchen scheint nicht sehr breit zu sein (Fig. 3.4b); Primärteilchen $>2\mu\text{m}$ sind nicht erkennbar. Der BaCO_3 -Rohstoff sieht sehr ähnlich aus (Fig 3.5a). Auch hier bilden Primärteilchen große Agglomerate. Morphologie und Größe scheinen etwas stärker zu variieren als bei TiO_2 . Neben globularen Teilchen sind in Fig. 3.5b auch plattenförmige erkennbar.

Die REM-Bilder zeigen, daß im Laser-Granulometer nicht nur

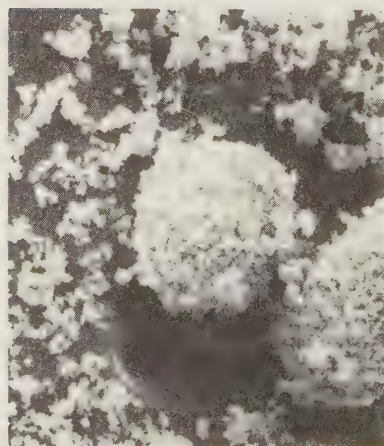


(a) $\text{---} 10 \mu\text{m}$

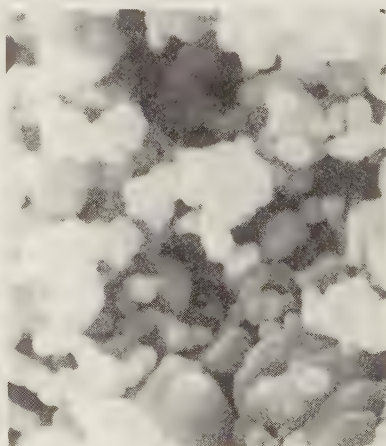


(b) $\text{---} 1 \mu\text{m}$

Fig. 3.4 SE-Bilder des Rohstoffs TiO_2



(a) $\text{---} 10 \mu\text{m}$



(b) $\text{---} 1 \mu\text{m}$

Fig. 3.5 SE-Bilder des Rohstoffs BaCO_3

Primäre Teilchen sondern auch Agglomerate gemessen werden, die durch Ultraschall und Dispergiermittel nicht zerstört werden.

3.1.2.2 Mahlvorgänge

Wie in Fig. 3.1 gezeigt finden beim keramischen Herstellungsprozeß zwei Mahlvorgänge statt. Bei der ersten Mahlung sollen die Rohstoffe möglichst homogen gemischt werden. Außerdem sollen Agglomerate zerkleinert werden, damit für die nachfolgende Festkörperreaktion bei der Calcinierung genügend reaktive Oberfläche zur Verfügung steht. Aufgabe der zweiten Mahlung ist es, die bei der Calcinierung gebildeten festen Brücken zwischen den Teilchen zu zerschlagen und so ein feinkörniges sinteraktives Pulver zu schaffen.

Die Partikelgrößenverteilungen, die nach den einzelnen Verfahrensschritten vorliegen, wurden mit dem Laser-Granulometer gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der ersten Mahlung praktisch kein Zerkleinerungseffekt erzielt wird. Die Meßwerte für die einzelnen Größenklassen liegen zwischen denen der Rohstoffe. Nach der Calcinierung sind die Teilchen wesentlich größer; der d_{50} liegt bei ca. 8 μm . Wie später gezeigt wird, wachsen die Teilchen bei der relativ hohen Calcinierungstemperatur unter chemischer Reaktion bereits zusammen und bilden so durch Festkörperbrücken verbundene Aggregate, die sich durch Ultraschall nicht trennen lassen.

Bei der zweiten Mahlung werden diese Aggregate zum größten Teil wieder zerstört. Der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} liegt nun bei ca. 2,5 μm und unterscheidet sich nicht sehr von dem der Masse nach der ersten Mahlung. Durch eine längere Mahldauer nimmt zwar die mittlere Partikelgröße ab, und der Feinanteil wird größer, es verbleiben aber trotzdem große Partikeln (ca. 5 μm) in der Masse. Eine längere Mahldauer erhöht aber auch den Mahlkörperabrieb. Die gewählte Mahldauer stellt einen Kompromiß zwischen Mahlfeinheit und Mahlkörperabrieb dar.

3.1.2.3 Verunreinigungen

Das von NEGAS et al. [25] aufgestellte Phasendiagramm des Systems $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ (Fig. 2.6) zeigt ein Eutektikum zwischen BaTiO_3 und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ bei $T=1320^\circ\text{C}$ und einem TiO_2 -Gehalt von etwa 67 Mol%. In dem fast gleichzeitig veröffentlichten Phasendiagramm nach O'BRYAN et al. [26] ist die eutektische Temperatur mit $T=1312^\circ\text{C}$ angegeben. Diese beiden Diagramme lösen das von RASE und ROY [23] ab, in dem die eutektische Temperatur bei 1317°C liegt. Eigene Untersuchungen durch DTA (Differentialthermoanalyse) ergaben im Mittel eine Einsatztemperatur (das ist der Schnittpunkt der an die Basislinie bzw. an die Peakflanke angelegten Tangenten) des durch die Flüssigphasenbildung verursachten Peaks bei $1310^\circ \dots 1320^\circ\text{C}$ (Fig. 3.6 Kurve 1).

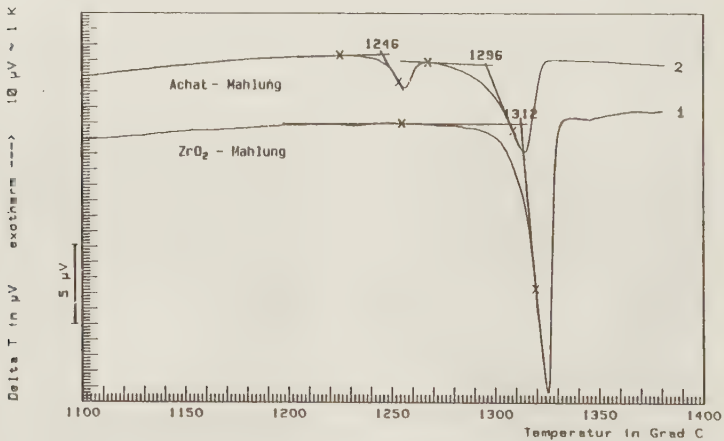


Fig. 3.6 DTA-Kurven von Massen, die mit Achat- bzw. ZrO_2 -Mahlkörpern gemahlen wurden; TiO_2 -Überschuß: 9%

Diese Temperatur wird allerdings von Verunreinigungen beeinflusst. Eine wichtige Rolle spielt dabei das SiO_2 , das durch

den Mahlkörperabrieb in die Masse gelangt. Das Eutektikum BT - B_6T_{17} verschiebt sich durch den SiO_2 -Gehalt zu tieferen Temperaturen (Fig. 3.6, Kurve 2). Zusätzlich entsteht im Temperaturbereich zwischen 1240° und $1250^\circ C$ ein neuer Peak. Seine Lage ist nicht von der Konzentration des SiO_2 abhängig, wohl aber seine Größe. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von MAUCZOK [36] überein; das von GUHA und KOLAR [37] angegebene ternäre Eutektikum bei $1200^\circ C$ trat bei den vorliegenden Messungen nicht auf. Der Peak bei ca. $1250^\circ C$ entspricht dem von RASE und ROY [38] gefundenen Eutektikum im System $BaTiO_3$ - SiO_2 . Allerdings handelt es sich wohl eher um ein Eutektikum zwischen $BaTiO_3$ und $Ba_2TiSi_2O_8$ (Fresnoit), denn neuere Untersuchungen [36,37,39] zeigten daß sich diese Phase in Proben bildet, die SiO_2 enthalten. Nach KÖPPEN und DIETZEL [40] ist Fresnoit die einzige kongruent schmelzende Phase im TiO_2 - reichen Bereich des Systems BaO - TiO_2 - SiO_2 .

Bei der Bildung des Ba-reichen Fresnoit entsteht zum Ausgleich der Stöchiometrie die Ti-reiche Phase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Somit ist also auch bei Proben, die nominell keinen TiO_2 -Überschuß enthalten, mit dem Auftreten dieser Phase zu rechnen, wenn mit Achatkugeln gemahlen wurde.

Durch den Einsatz von ZrO_2 -Mahlkörpern ist es möglich, die durch die SiO_2 -Verunreinigung verursachte Flüssigphasenbildung zu vermeiden. Die Untersuchung von Proben mit großem ZrO_2 -Gehalt zeigte die Bildung einer ZrO_2 -reichen Phase, die häufig im Zentrum großer Perowskitkörner zu finden ist. Auch in der B_6T_{17} -Phase sind Ti-Ionen durch Zr-Ionen ersetzt. Das hat eine veränderte Morphologie dieser Phase zur Folge: Bei Temperaturen unterhalb von $1320^\circ C$ kristallisiert B_6T_{17} nicht im gewohnten globularen Habitus sondern in Form von großen (Durchmesser 10...20 μm) Platten.

3.2 Entstehung von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und seine Rolle beim Sintern von Bariumtitanatkeramik mit TiO_2 -Überschuß

3.2.1 Calcinieren

Bei der Calcinierung reagieren die Rohstoffe BaCO_3 und TiO_2 zu BaTiO_3 . Dabei sollte auch B_6T_{17} aus dem eingewogenen TiO_2 -Rohstoff entstehen. mit Hilfe von DTA (Differentialthermoanalyse), XRD (Röntgendiffraktometrie), WDX (wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse) und REM (Rasterelektronenmikroskopie) wurden die Vorgänge bei der Calcinierung besonders im Hinblick auf die Bildung von B_6T_{17} untersucht.

DTA

Zur Untersuchung in der DTA wurden Proben präpariert, die frei von Mahlkörperabrieb waren. Dazu wurden BaCO_3 und TiO_2 in absolutem Alkohol durch Ultraschall dispergiert und vermischt. Der Alkohol wurde anschließend bei 90°C ausgeheizt. Die Probenmenge bei den DTA-Läufen betrug jeweils ca. 200 mg. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit wurde entsprechend den üblichen Calcinierungsbedingungen auf 10 K/min festgelegt. Um die Atmosphäre konstant zu halten wurde der Reaktionsraum mit 1 l/h Luft gespült.

Fig 3.7 zeigt die auf eine Probenmenge von 200 mg normierten Kurven von Pulvermischungen mit Ba : Ti -Verhältnissen zwischen 1:1.01 und 1:1.09. In den Kurven lassen sich jeweils fünf Ereignisse unterscheiden, vier davon sind endotherm. Die zugehörigen Einsatztemperaturen sind in Tab 3.2 angegeben.

Ereignis	I	II	III	IV	V
TiO_2 -Ü.					
1%	819	983	1042	1094	1327
2%	818	983	1034	1094	1320
3%	819	983	1025	1091	1321
6%	819	982	1053	1090	1319
9%	819	990	1029	1092	1322
[41]	830	990	1190	1257	1350

Tab. 3.2 Einsatztemperaturen ($^\circ\text{C}$) der DTA-Ereignisse beim Tempern einer Pulvermischung aus BaCO_3 und TiO_2

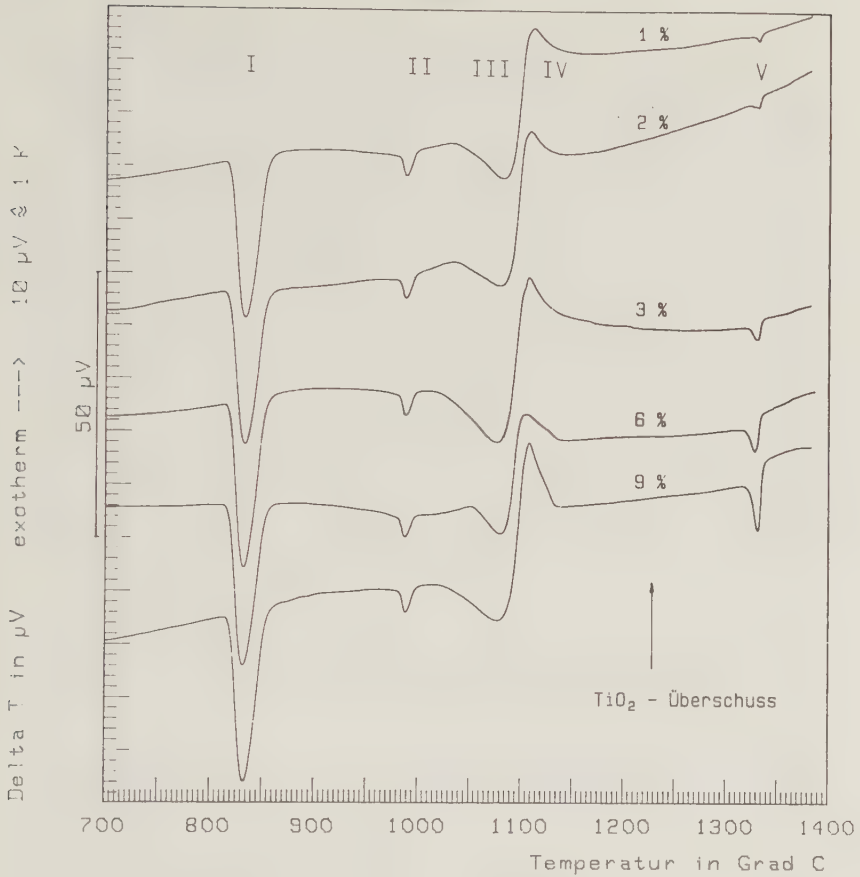


Fig. 3.7 DTA-Kurven der Reaktionen beim Umsatz von BaTiO_3 -massen mit unterschiedlichem TiO_2 -Überschuß

Ereignis	I	II	III	IV	V
TiO_2 -Ü.					
-3%	816	979	1030	1085	-
0%	815	976	1048	1087	-
3%	817	981	1037	1087	1312
3%+	817	980	1021	1070	?
9%	819	980	1032	1085	1319
9%+	817	?	1011	1069	1316

? Peak vorhanden aber nicht auswertbar

+ TiO_2 wurde 16 h vorgemahlen (Achatkugeln)

Tab. 3.3 Einsatztemperaturen ($^{\circ}\text{C}$) der Ereignisse, die bei der DTA-Untersuchung von aus Masseansätzen entnommenen Proben gefunden wurden

Bei Peak I und II handelt es sich um die $\gamma \rightarrow \beta$ bzw. um die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung von BaCO_3 (nach ASTM-Kartei: 811° bzw. 982°C). Die Einsatztemperaturen dieser Umwandlungen sind sehr gut reproduzierbar. Peak V ist auf die Flüssigphasenbildung bei der eutektischen Temperatur zurückzuführen. Die Temperaturen schwanken um 1320°C . Die zunehmende Peakfläche zeigt die Abhängigkeit der Menge der Flüssigphase vom TiO_2 -Überschuß. Die Ereignisse III und IV werden von TEMPLETON und PASK [41] der Bildung von Ba_2TiO_4 bzw. BaTiO_3 zugeschrieben. Diese Autoren fanden deutlich höhere Temperaturen für diese beiden Ereignisse (Tab 3.2; angegeben sind hier allerdings nicht Einsatz- sondern Minimums- und Maximumstemperatur). TEMPLETON und PASK geben als weiteren Effekt einen "endothermen Trend" im Bereich $900^\circ \dots 1100^\circ \text{C}$ an, der durch die Bildung von etwas BaTiO_3 und möglicherweise auch BaTi_3O_7 und BaTi_4O_9 verursacht wird. Dies konnte in den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die in einigen Kurven sichtbaren "Trends" werden vielmehr als vom TiO_2 -Überschuß unabhängige Basisliniendrift interpretiert, die auf unterschiedlichen Mischungs- und Verdichtungsverhältnissen und somit unterschiedlichem Wärmeübergangsverhalten in den untersuchten Proben beruht.

Dasselbe Ergebnis wurde mit Proben erhalten, die den zur Herstellung keramischer Scheiben verwendeten Masseansätzen nach der ersten Mahlung entnommen worden waren. Auch hier waren "Trends" weder reproduzierbar noch mit dem TiO_2 -Überschuß zu korrelieren. Die Kurven unterscheiden sich im Aussehen von den oben diskutierten nicht; lediglich die Temperaturen der Peaks sind nach unten verschoben (Tab. 3.3), was einerseits auf die Aktivierung der Partikel durch den Mahlvorgang und andererseits auf den SiO_2 -Abrieb zurückzuführen ist. Bei den mit + gekennzeichneten Massen wurde ein 16 h vorgemahlene TiO_2 zum Ansatz verwendet. Dadurch werden die Einsatztemperaturen von Peak III und IV noch weiter nach unten verschoben.

Die Einsatztemperaturen der Ereignisse III und IV (Bildung

von B_2T bzw. BT) sind von der Vorbehandlung der Proben abhängig. Zusätzlich schwankt die Temperatur von Ereignis III auch bei identischer Präparationsweise. Dieser "Peak" ist gekennzeichnet durch ein relativ langsames Abbiegen von der Basislinie. Dies erschwert die Auswertung nach der beschriebenen Methode. Wie im Abschnitt "Diskussion" näher dargelegt wird, sind die Reaktionen bei der Calcinierung diffusionsgesteuert. Es ist daher nicht mit einer genau definierten Temperatur der B_2T -Bildung zu rechnen, sondern mit einem von den kinetischen Verhältnissen abhängigen Einsetzen der Reaktionen. Wie die quantitative Auswertung der Peakflächen der $\gamma \rightarrow \beta$ und der $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlungen von $BaCO_3$ zeigt, setzt der $BaCO_3$ -Verbrauch (und damit die Ba_2TiO_4 -Bildung) schon bei Temperaturen unterhalb von $900^\circ C$ ein. Er geht allerdings so langsam vor sich, daß kein DTA-Signal resultiert. Für die Entstehung von $BaTiO_3$ gilt Ähnliches. Auch hier ist die Reaktion diffusionskontrolliert und somit stark von den Rohstoffparametern abhängig.

Die Bildung von $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ oder anderer Ti-reicher Phasen konnte mit der DTA nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich finden auch diese Vorgänge innerhalb eines größeren Temperaturbereichs statt.

Heizdiffraktometer

Die Untersuchung der Calcinierungsreaktionen mit dem Heizdiffraktometer erlaubt sehr anschaulich die Darstellung, wie in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Phasen entstehen bzw. wieder verschwinden. Ein direkter Vergleich mit den Linien der JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)-Kartei ist jedoch dadurch etwas erschwert, daß die Peaks bei höherer Temperatur zu größeren D-Werten verschoben sind. Zur Interpretation der vorliegenden Ergebnisse können die aus der Literatur bekannten Umsatzreaktionen im System $BaCO_3 - TiO_2$ herangezogen werden.

Die Untersuchungen wurden in einem Rückstreu diffraktometer

mit feststehender Probe durchgeführt. Die verwendete Strahlung war $\text{CuK}\alpha$, zur Filterung wurde Ni verwendet. Die hohe Intensität der Strahlung (im Vergleich mit dem GUINIER-Diffraktometer mit Monochromator) erlaubt kurze Meßzeiten. Eine weitere Verkürzung der Meßdauer wird durch den Einsatz eines ortsauflösenden Detektors erreicht. Bei diesem Detektor, der einen Winkelbereich von etwa $2\theta = 6^\circ$ erfassen kann, wird die einfallende Strahlung in 20 Kanälen pro Grad aufgenommen und digital weiterverarbeitet. Bei feststehendem Detektor kann so ein kleiner Winkelbereich sehr schnell gemessen werden. Eine zusätzliche Veränderung des Goniometerwinkels erlaubt die Untersuchung eines größeren Winkelbereichs in immer noch recht kurzer Zeit.

Zur Messung befand sich die Probe auf einem Pt-Band in einer geschlossenen Heizkammer. Die zur Untersuchung verwendete Probe wurde einem Masseansatz mit 9% TiO_2 -Überschuß nach der ersten Mahlung entnommen. Vor dem Meßlauf im Heizdiffraktometer wurde die Pulvermischung bei 700°C im Ofen vorreagiert. Anschließend wurde die Probe mit etwas PVA-Lösung auf das Pt-Heizband der Hochtemperaturkammer aufgebracht. Die Schichtdicke wurde klein gehalten, damit sich kein Wärmegradient senkrecht zum Heizband ausbilden konnte.

Der erste Meßlauf wurde im Temperaturbereich $700^\circ \dots 1100^\circ\text{C}$ gefahren. Dabei war folgendes Temperaturprogramm maßgeblich: Nach dem Ausbrennen des PVA beim Aufheizen auf die Starttemperatur von 700°C wurde die Temperatur in Schritten von 50 K erhöht. Die Aufheizrate betrug dabei jeweils 0.2 K/s. Nach dem Erreichen der Solltemperatur folgte eine Haltezeit von 60 s, dann die Messung im Winkelbereich $20^\circ \dots 35^\circ = 2\theta$ (Meßdauer: ca. 120 s). Anschließend wurde auf die nächste Meßtemperatur aufgeheizt. Der angegebene Winkelbereich umfaßt die Hauptlinien der beim Calcinieren in Frage kommenden Phasen (Tab. 3.4). Die Ergebnisse dieses Meßlaufs sind in Fig. 3.8 dargestellt.

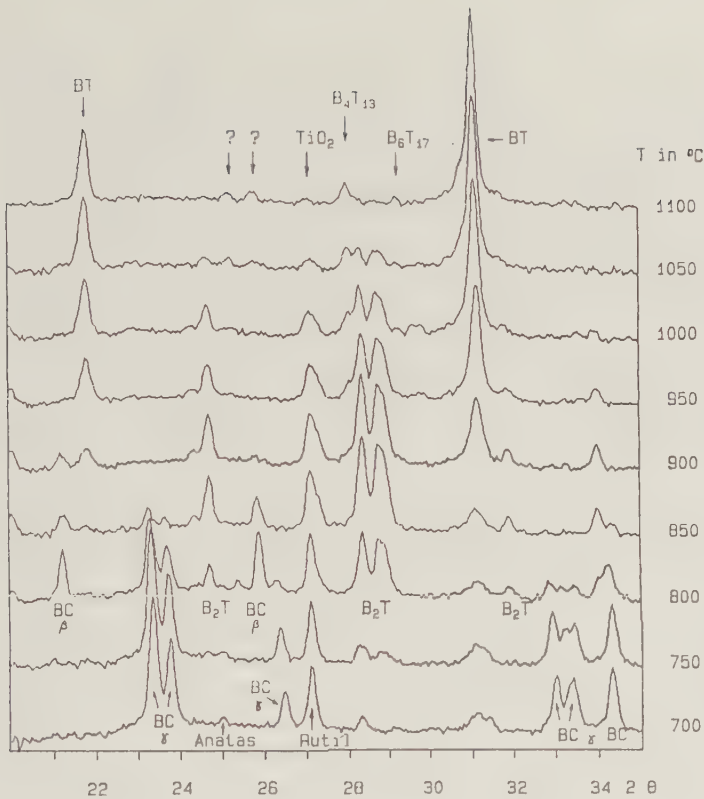


Fig. 3.8 XRD-Spektren eines BaCO_3 - TiO_2 -Pulvergemisches bei verschiedenen Temperaturen
 $\lambda = 154.2 \text{ pm}$

BaCO_3	23.9°	} = 2 \theta
TiO_2	27.5°	
BaTiO_3	31.4°	
Ba_2TiO_4	28.8°	
$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$	31.4°	
$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$	28.3°	

Tab. 3.4 Hauptlinien bei Raumtemperatur der wichtigsten bei der Calcinierung auftretenden Phasen

Zur weiteren Klärung wurden Meßläufe mit kleineren Temperaturschritten zwischen den Messungen mit feststehendem Detektor im Winkelbereich $2\theta = 24^\circ \dots 31^\circ$ und $2\theta = 27^\circ \dots 35^\circ$ durchgeführt. Die untersuchten Temperaturbereiche waren $700^\circ \dots 1000^\circ \text{C}$ und $1000^\circ \dots 1180^\circ \text{C}$. Die Proben wurden mit 0.2 K/s linear aufgeheizt. Während des Aufheizens wurde das Röntgenspektrum in Abständen von 20°C aufgenommen. Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 3.9 und 3.10 enthalten. Zu den Messungen oberhalb 1000°C ist anzumerken, daß diese Probe vor Beginn des Aufheiz- und Meßprogramms bereits mit 1100°C beaufschlagt worden war. Die Reaktionen, die zwischen 1000° und 1100°C stattfinden, sind in Fig. 3.10 also nicht enthalten.

Zu Beginn des Calcinierungsprozesses bei 700°C enthält das XRD-Spektrum als wichtigste Linien den charakteristischen Doppelpeak der (111) und (021)-Reflexe des BaCO_3 bei $2\theta \approx 23^\circ \dots 24^\circ$ und den (111)-Reflex des Rutil bei $2\theta \approx 27.1^\circ$. Auch die Hauptlinie des Anatas ($2\theta \approx 25.1^\circ$) ist erkennbar. Der Peak bei $2\theta \approx 31.1^\circ$ ((101) und (110) von BaTiO_3) zeigt, daß schon unterhalb von 700°C kleine Mengen Perowskit gebildet werden. Auch geringe Mengen B_2T sind bei dieser Temperatur schon vorhanden (charakteristischer Doppelpeak bei $2\theta \approx 28.2^\circ$ und 28.7°). Außerdem enthält das Spektrum bei 700°C noch weitere Linien des BaCO_3 (im Bereich $2\theta \approx 33^\circ \dots 34.5^\circ$).

Mit steigender Temperatur nehmen die Peakhöhen von BaCO_3 und Rutil bis 760°C nur leicht ab. Die Umsatzreaktionen verlaufen in diesem Bereich nur langsam. Im Temperaturintervall $780^\circ \dots 820^\circ \text{C}$ ist die $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung des BaCO_3 gut zu beobachten: Die Peaks des γ - BaCO_3 (orthorhombisch) verschwinden; es entstehen neue Reflexe ($2\theta \approx 26^\circ$ und 21.1°), die dem β - BaCO_3 zuzuordnen sind. Diese Phase ist in der JCPDS-Kartei nicht enthalten. Das Spektrum von BaCO_3 bei 1075°C (hexagonale α -Modifikation) existiert in dieser Kartei. Die Reflexe dieser Modifikation, die oberhalb von 980°C auftritt, sind aber in den vorliegenden XRD-Kurven nicht erkennbar. Vielmehr

Fig. 3.9

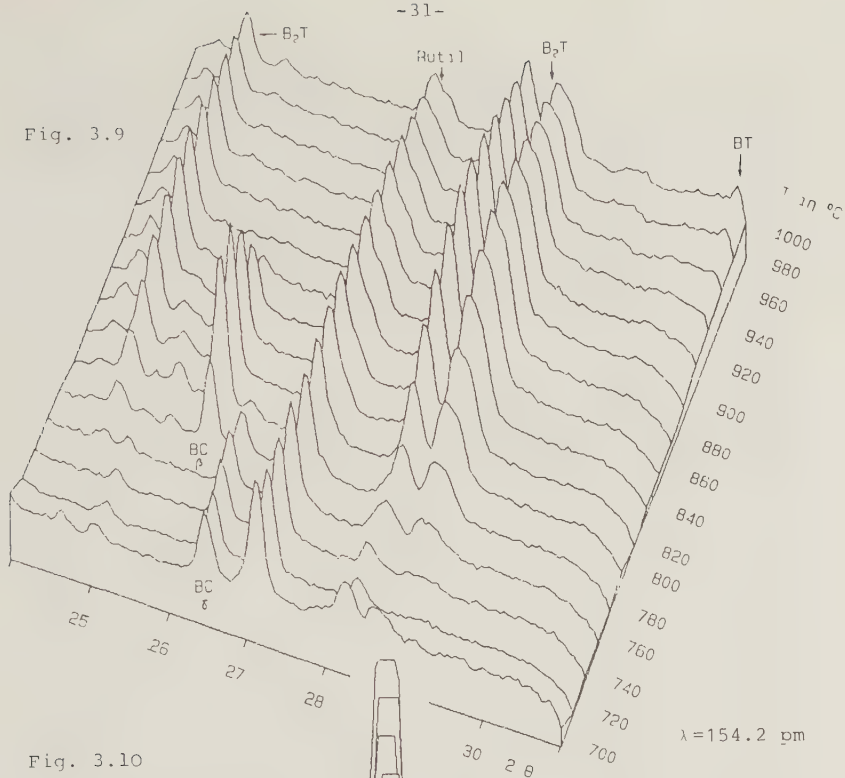
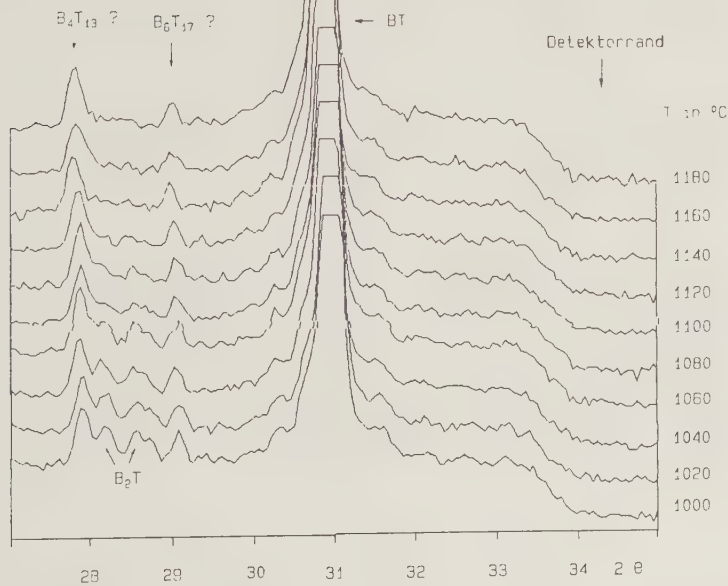


Fig. 3.10



ist BaCO_3 bei 920°C bereits vollständig verbraucht. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der DTA-Untersuchungen bei denen die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung noch gut zu beobachten war. Die Reaktionen laufen offensichtlich in den dünnen Pulverschichten auf dem Heizband des Diffraktometers schneller ab als in der großen Probenmenge (ca. 200 mg) des DTA-Tiegels. Die mit DTA und XRD gefundenen Temperaturen der $\gamma \rightarrow \beta$ Umwandlung stimmen dagegen gut überein.

Die Temperatur des ersten Auftretens von $\beta\text{-BaCO}_3$ (780°C) ist auch der Startpunkt einer raschen Zunahme von B_2T . Erst ab dieser Temperatur nimmt die Intensität der BaCO_3 - und TiO_2 -Peaks entscheidend ab. Durch die Umwandlung des BaCO_3 wird die Festkörperreaktion, die zur Bildung von B_2T führt, beschleunigt. Dieser z.B. auch bei Quarz beobachtete Effekt (Hedvall-Effekt) ist auf die Entstehung von Spannungen und Rissen bei der Umwandlung zurückzuführen, durch die die Diffusionskonstanten der beteiligten Komponenten erhöht werden. Da mit B_2T eine Ba-reiche Verbindung gebildet wird, nimmt die Menge des BaCO_3 schneller ab als die des TiO_2 . Wenn BaCO_3 vollständig verbraucht ist (bei ca. 900°C), nimmt die Menge an BT schnell zu. Bei der Bildung von BaTiO_3 werden B_2T und TiO_2 verbraucht. Die Intensitäten der zugehörigen Peaks nehmen deshalb mit steigender Temperatur ab. Bei 1100°C besteht das XRD-Spektrum im wesentlichen nur noch aus den Linien des kubischen BaTiO_3 . Auch hier führt die veränderte Packungsdichte (CO_2 -Abgabe !) dazu, daß die Temperaturen der Reaktionen gegenüber den mit der DTA gefundenen nach unten verschoben sind.

Es bleibt die Frage zu klären, ob die Bildung von B_6T_{17} oder anderer Ti-reicher Phasen mit dem Heizdiffraktometer nachweisbar ist. Problematisch dabei ist, daß wegen der geringen Konzentration dieser Phasen nur ihre jeweiligen Hauptlinien sichtbar sein dürften. Eine Linie allein läßt aber nur bedingt die Identifizierung einer Phase zu. Dazu kommt, daß manche Linien, wie z.B. die 100% - Linie des B_6T_{17} von anderen Peaks überlagert sind.

Bei Temperaturen oberhalb 1100°C deuten einige Peaks auf die Anwesenheit anderer Phasen als Perowskit hin. Bei $2\theta = 29.3^{\circ}$ könnte es sich um die 90%-Linie des B_6T_{17} handeln. Für $2\theta = 28^{\circ}$, deren Entstehung schon ab ca. 950°C an der linken Flanke des B_2T -Doppelpeaks erkennbar ist, kommt die Hauptlinie des B_4T_{13} in Frage. Beide Peaks stammen mit Sicherheit nicht von Perowskit. Die Tatsache, daß die Rutil-Hauptlinie auch bei 1100°C noch erkennbar ist, zeigt, daß auch bei dieser Temperatur noch Reste von unreaktiertem TiO_2 vorhanden sind.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen folgt, daß unter den vorliegenden Bedingungen (Rohstoffe, Calcinierungsparameter) der eingewogene TiO_2 -Überschuß beim Umsatz nur zum Teil in B_6T_{17} umgewandelt wird. Der Rest verbleibt als TiO_2 oder in Gestalt anderer Ti-reicher Phasen. Form und Verteilung dieser Phasen werden nun mit REM und WDX näher untersucht.

REM und WDX

Im REM sollte nicht nur die Morphologie der calcinierten Pulverteilchen untersucht werden, sondern auch ihr innerer Aufbau. Dazu wurden von Proben, die verschiedenen Masseansätzen nach der Calcinierung entnommen worden waren, Querschliffe angefertigt. Zu diesem Zweck waren die Pulver in Araldit^R eingebettet worden.

Drei verschiedene Typen von Teilchen sind in den Schliffbildern unterscheidbar (Fig.3.11):

- (1) Kleine (Größenordnung $1\text{ }\mu\text{m}$), im REM-Bild hellgrau erscheinende Teilchen. Sie machen einen Großteil des Volumens der gesamten Probe aus.
- (2) Große (Größenordnung $10\text{ }\mu\text{m}$) Partikeln, die im Inneren dunkler sind als die Umgebung und einen hellen Rand haben.
- (3) Partikeln, die etwa die Größe $2\text{ }\mu\text{m}$ haben und dunkel erscheinen.

Fig. 3.11

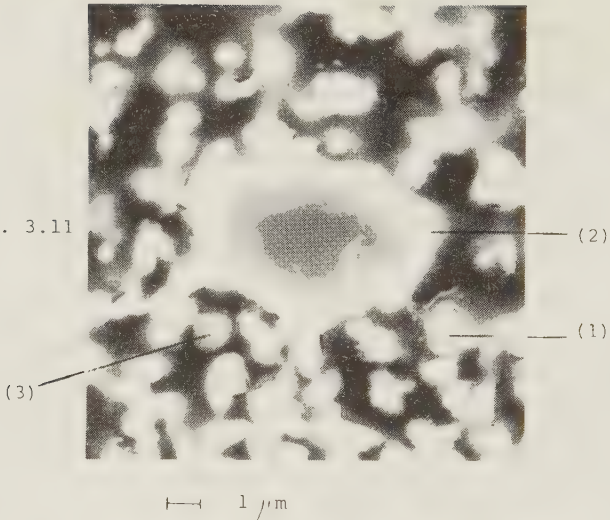
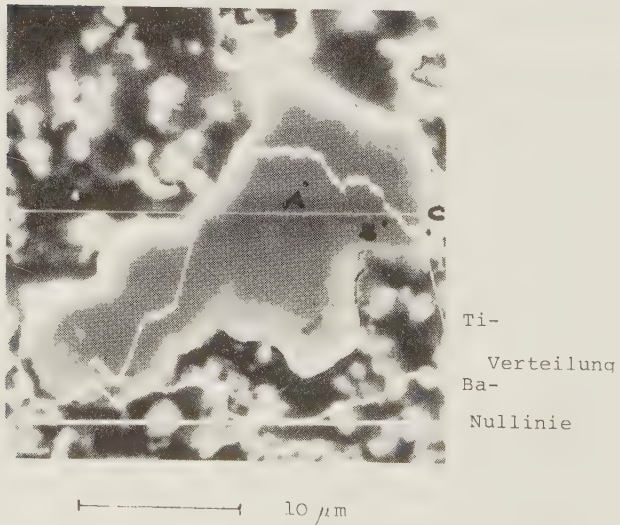


Fig. 3.12



Sekundärelektronen-Bilder von calcinierten BaTiO_3 -
Pulvern; Calciniertemperatur: 1100°C

Die Teilchenarten (2) und (3) treten umso häufiger auf, je größer der TiO_2 -Überschuß des Masseansatzes ist. Typ (2) aber nicht Typ(3) konnten bei allen untersuchten Proben nachgewiesen werden. Auch Ansätze mit Ba-Überschuß enthielten, wenn auch in sehr geringer Anzahl, Körner mit Rand.

Der beobachtete Helligkeitsunterschied verschiedener Gefügebestandteile wird durch den im REM auftretenden Materialkontrast verursacht. Die Intensität der rückgestreuten Elektronen nimmt mit steigender Ordnungszahl des rückstreuenden Elements zu. Für Sekundärelektronen gilt das nicht unbedingt. Da aber auch Sekundärelektronenbilder Anteile von rückgestreuten Elektronen enthalten, tritt Materialkontrast auch in diesen Bildern auf. Für die vorliegenden Untersuchungen gilt also folgende Regel: Je Ti-reicher eine Phase im System $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ ist, desto dunkler erscheint sie in der Abbildung. Aus diesen Überlegungen folgt, daß das Innere eines Kornes vom Typ (2) wesentlich Ti-reicher ist als der Rand.

Die so unterschiedenen Phasen wurden mit WDX genauer untersucht. Neben Punkt- und Bereichsanalysen wurden line-scans und Elementverteilungsbilder angefertigt. Die Wellenlängen der verwendeten Linien sind: $\text{TiK}\alpha$: 274.97 pm, $\text{BaL}\alpha$: 277.60 pm. Die Anregungsspannung betrug im allgemeinen 20 kV. Zur Bestimmung der Ba:Ti-Verhältnisse wurden zusätzlich die jeweiligen β -Linien aufgenommen. Zur Auswertung der gemessenen Intensitäten wurden die gemittelten Ergebnisse mehrerer Messungen an Referenzproben (anomal gewachsene Perowsitkörner, keramisch präpariertes B_6T_{17}) herangezogen.

Der größte Teil der im Pulver vorliegenden Partikeln (Typ(1)) hatte ein Ba:Ti -Verhältnis von 1:1. Es handelt sich also um BaTiO_3 , das bei der Calcinierung entstand. Für die Körner des Typs (3) wurden Ba:Ti-Verhältnisse gefunden, die zwischen den Werten von B_6T_{17} und B_4T_{13} lagen. Da bei der Analyse von Teilchen dieser Größenordnung immer die Gefahr gegeben ist,

daß unerwünschte Tiefeninformation mitgemessen wird (abgeschätzte Nachweistiefe: ca. $1\text{ }\mu\text{m}$), kann keine endgültige Zuordnung zu einer der beiden genannten Phasen vorgenommen werden. Weiterhin kann durch WDX nicht entschieden werden, ob diese Partikeln eine stöchiometrische Zusammensetzung haben.

Da die Nachweisbirne einen Durchmesser von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ hat, ist die Ortsauflösung der WDX-Analyse auf diesen Wert beschränkt. Die Breite der Randschichten der Körner vom Typ (2) beträgt etwa $1\text{ }\mu\text{m}$. Eine eindeutige Punktanalyse war deshalb nicht möglich. Ein line-scan gibt aber einen Überblick über die Verhältnisse in einem Korn mit Rand (Fig. 3.2). Entlang der dünnen Linie wurde die Intensität der Ba- bzw. Ti-Strahlung aufgenommen. Die Nulllinie wurde für eine Wellenlänge von 280pm gefahren. Man sieht, daß der Partikelkern kein Barium enthält. Er besteht aus reinem TiO_2 . In der Randschicht ist sowohl Ba als auch Ti nachweisbar; wahrscheinlich handelt es sich um BaTiO_3 .

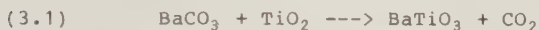
Die charakteristische Erscheinungsform der Körner mit Rand zeigt, daß im Verlauf der Calcinierungsreaktionen Ba in Ti eindiffundiert und dort zu einer Bariumtitanatphase reagiert. In Fig. 3.11 sind einige dieser Kontaktstellen noch gut erkennbar. Durch Diffusion verteilt sich diese Phase von einer Kontaktstelle ausgehend über die Kornoberfläche. Fig. 3.11 zeigt ebenfalls, daß bei der Reaktion auch mehrere Phasen und damit mehrere Randschichten entstehen können. Die Tatsache, daß die Randschichten scharf abgegrenzt sind, deutet darauf hin, daß es sich um wohldefinierte Phasen handelt, mit einer unstetigen Änderung des Ba:Ti-Verhältnisses an der Phasengrenze.

Diskussion

Zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse soll zunächst die Calcinierung im Hinblick auf die Entstehung von BaTiO_3 näher betrachtet werden.

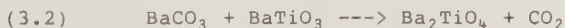
Als Zusammenfassung der Ergebnisse mehrerer Autoren [41...48] und eigener Untersuchungen ist in Fig 3.13 schematisch der Phasenbestand einer Partikel in verschiedenen Stadien der Calcinierung dargestellt. Die Flächen repräsentieren qualitativ die Mengen der jeweils vorliegenden Phasen.

- (a) Zu Beginn des Calcinierungsprozesses liegen die Rohstoffe BaCO_3 und TiO_2 als Teilchen verschiedener Größe vor.
- (b) An den Berührungflächen der beiden Phasen diffundiert BaO in TiO_2 ein und reagiert in folgender Weise:



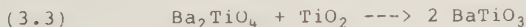
Es bildet sich eine dünne Schicht BaTiO_3 , die die Phasen BaCO_3 und TiO_2 separiert. Die Diffusion durch diese Zwischenschicht kontrolliert die nachfolgenden Reaktionen.

- (c,d) An der Grenzfläche $\text{BaCO}_3 - \text{BaTiO}_3$ findet eine Reaktion statt, die zur Bildung von Bariumorthotitanat führt:



Solange Bariumcarbonat anwesend ist, findet die Bildung von Ba_2TiO_4 wesentlich schneller statt als die von BaTiO_3 . Während Ba_2TiO_4 rasch wächst, bleibt BaTiO_3 als dünne Schicht, die in Richtung Korninneres wandert, erhalten.

- (e) Erst wenn BaCO_3 verbraucht ist, wird BaTiO_3 in größerer Menge entsprechend der Bruttoreaktion



gebildet. Nach BEAUGER et al. [46] können zwei Teilreaktionen unterschieden werden. An der Grenzfläche $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3$ erfolgt eine Zersetzung des Ba-orthotitanats in BaTiO_3 und eine Substanz, die Ba aber kein Ti enthält:



Diese Substanz dringt in die BaTiO_3 -Schicht ein und reagiert an der Grenzfläche $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ mit dem noch vorhandenen TiO_2 :



- (f) Diese Reaktionen schreiten fort, bis die Reaktionspartner Ba_2TiO_4 und TiO_2 verbraucht sind. Als Ergebnis der Calcinierung bleibt eine homogene, aus BaTiO_3 bestehende Partikel übrig.

Die Abfolge (a) $\rightarrow$ (f) bezeichnet den Calcinationsfortgang d.h. es handelt sich um eine kombinierte Temperatur - Zeit - Achse. Die Erhöhung der Temperatur beschleunigt zwar den Ablauf einer Reaktion, ist aber nur notwendige und nicht hinreichende Voraussetzung für den Beginn der nächsten Reaktion. Weitere Bedingung ist, daß die vorhergehende Reaktion bereits zum Abschluß gelangt ist. So zeigt beispielsweise die EMPA (Elektronmicroprobeanalysis) einer Probe, bei der eine dicke Schicht BaCO_3 auf TiO_2 aufgepreßt worden war, daß auch bei 1100°C und zwei Stunden Haltezeit nur Ba_2TiO_4 und nicht BaTiO_3 in größerer Menge gebildet wurde. Auch bei dieser hohen Temperatur beginnt die Zersetzung des Ba_2TiO_4 erst, wenn BaCO_3 vollständig verbraucht ist.

Der beschriebene Reaktionsablauf gilt für die Calcinierung in Luft. In einer CO_2 -Atmosphäre ist die Bildung von Ba_2TiO_4 bis zu einer Temperatur von 1100°C unterdrückt [41,49]. In Luft ist der CO_2 -Druck der Reaktion (3.2) nach den Daten von KELLEY et al. [51] ab 680°C größer als der CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre, die Bildung von Ba_2TiO_4 somit möglich. Aus kinetischen Gründen geht die Reaktion aber erst bei höheren Temperaturen so schnell vor sich, daß bei üblichen Calcinierungsbedingungen in größerer Menge Ba_2TiO_4 gebildet wird (Siehe DTA-Untersuchungen !). Die Kinetik der Umsatzreaktionen wird nach AHMIN et al. [51] und SUYAMA et al. [52] nicht davon beeinflusst, ob TiO_2 als Rutil oder Anatas vorliegt. Voraussetzung ist aber, daß beide Modifikationen in derselben Partikelgröße vorliegen.

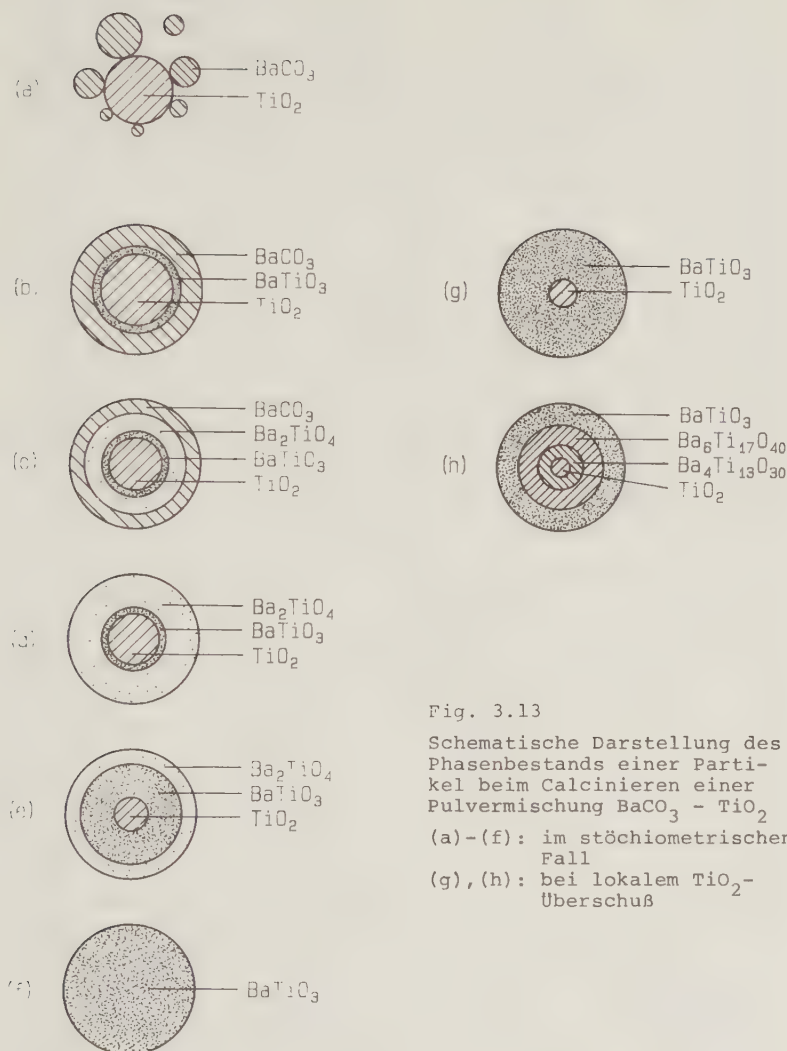


Fig. 3.13

Schematische Darstellung des Phasenbestands einer Partikel beim Calcinieren einer Pulvermischung $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$

(a)-(f): im stöchiometrischen Fall

(g), (h): bei lokalem TiO_2 -Überschuß

Bei der Diskussion der Fig. 3.13 (a)-(f) war gezeigt worden, daß bei der Calcinierung sämtliche Reaktionspartner verbraucht wurden, so daß am Ende einphasiges BaTiO_3 vorlag. Dabei war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß BaCO_3 und TiO_2 im Molverhältnis 1:1 vorlagen. Bei stöchiometrischer Einwaage ist dies, makroskopisch betrachtet, auch der Fall. In Mikrobereichen der Probe hingegen kann es durchaus Abweichungen von der Stöchiometrie geben.

Zunächst soll der Fall diskutiert werden, daß zuwenig BaCO_3 zur Reaktion zur Verfügung steht. Die Folge ist eine verminderte Bildung von Ba_2TiO_4 . Nach Fig. 3.13 (e) wird dieses bei der Reaktion (3.3) schneller verbraucht als TiO_2 . Am Ende der Umsatzreaktionen besteht die Partikel dann aus einem TiO_2 -Kern, der von einer Schicht BaTiO_3 umgeben ist (Fig. 3.13 (g)). In diesem Fall ist es denkbar, daß eine Weiterreaktion an der Grenzfläche $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ stattfindet. Dabei entstehen weitere Ti-reiche Phasen. Denkbar wäre folgende Reaktion:



Diese Phase reagiert möglicherweise weiter zu

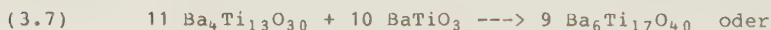


Fig. 3.13 (h) gibt eine dieser Möglichkeiten wieder. Auch andere Reaktionen im System $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ sind nicht ausgeschlossen. Alle diese Vorgänge führen zur Entstehung der beobachteten Körner mit einem Kern aus TiO_2 und einer oder mehreren Ba-haltigen Randschichten. Da entsprechende thermodynamische Daten nicht zur Verfügung stehen, kann über die Wahrscheinlichkeit und Art dieser Reaktionen keine Aussage gemacht werden. Daß zwischen BaTiO_3 und TiO_2 Reaktionen stattfinden können, wurde von BEAUGER et al. [46] durch Modellversuche (Sandwichproben) nachgewiesen. Diese Autoren fanden an der Grenzfläche eine Phase "Ti-reicher als BaTiO_3 ".

Es bleibt zu diskutieren, wie der lokale TiO_2 -Überschuß entsteht. Es kann mehrere Ursachen dafür geben:

- Bei mechanischen Mischungen ist immer mit statistischen Abweichungen von der Idealmischung zu rechnen.
- Da wegen des geringen Dampfdrucks der beteiligten Komponenten ein Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus nicht möglich ist, kann Materietransport nur über Festkörperdiffusion erfolgen. Ein TiO_2 -Korn kann also nur mit direkt berührenden BaCO_3 -Partikeln reagieren. Deren Zahl ist aber wegen der geringen Packungsdichte des zu calcinierenden Pulvers relativ gering. Treffen eine große TiO_2 -Partikel und mehrere kleine BaCO_3 -Körnchen aufeinander, was nach der in Kap 3.2.1 gezeigten Partikelgrößenverteilung nicht unwahrscheinlich ist, kann es passieren, daß die zur Verfügung stehende Menge BaCO_3 nicht ausreicht, um eine vollständige Reaktion zu ermöglichen. Der Einfluß der Partikelgröße wird dadurch noch verstärkt, daß wegen der unterschiedlichen Atomkonzentrationen der Reaktionspartner (TiO_2 : $3.3 \cdot 10^{22}$, BaCO_3 : $1.4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) mehr als das Doppelte Volumen BaCO_3 im Vergleich zu TiO_2 benötigt wird, um ein äquimolares Verhältnis zu erreichen.
- Die Ansätze, die in dieser Arbeit untersucht werden, enthalten im allgemeinen TiO_2 -Überschuß. Dies führt zwangsläufig zur stellenweisen Anreicherung von TiO_2 . Außerdem wird so die Zahl der großen TiO_2 -Partikel in der Masse erhöht.

Der gegenteilige Fall, daß in mikroskopischen Bereichen der Probe ein Überschuß an Barium vorliegt, kann natürlich auch bei TiO_2 -reichen Ansätzen eintreten. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn große BaCO_3 - und kleine TiO_2 -Teilchen miteinander reagieren. Dies führt dazu, daß unverbrauchtes BaCO_3 zurückbleibt. Entsprechende Partikeln konnten bei der Mikroanalyse allerdings nicht nachgewiesen werden. Röntgenographisch dagegen wurde in einem Pulver, dessen TiO_2 -Anteil durch eine vorhergehende Temperung bei 800°C agglomeriert worden war, nach der Calcinerung bei 1200°C eine kleine Menge BaCO_3 gefunden.

3.2.2 Sintern

Zur Untersuchung des Verhaltens der Ti-reichen Phase während der Sinterung wurden Scheiben (zur Präparation siehe Kap. 3.1) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1200° und 1400°C gesintert. Zur licht- und elektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchung wurden Querschliffe dieser Proben angefertigt. Es wird gezeigt, daß die Entwicklung der Ti-reichen Phase nur im Zusammenhang mit den Veränderungen der Matrix betrachtet werden darf. Umgekehrt wird auch die Rolle der Sekundärphase bei Schwindung und anomalem Kornwachstum diskutiert.

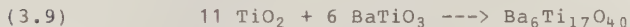
3.2.2.1 Entwicklung der Ti-reichen Phase

Oben wurde gezeigt, daß nach der Calcinierung ein großer Teil des TiO_2 -Überschusses in Form von großen TiO_2 -Körnern, die von einer oder mehreren Ba-haltigen Randschichten umgeben sind, vorliegt. Nun soll betrachtet werden, wie sich diese Körner beim Sintern verhalten.

Schliffbilder einer bei 1200°C 2 h gesinterten Probe (Fig. 3.14) zeigen, daß auch hier noch Körner mit Rand existieren. Die Randschichten sind jetzt breit genug, um eine WDX-Punktanalyse zu ermöglichen. Diese Messungen und die quantitative Auswertung des line-scans brachten übereinstimmende Ergebnisse. Wie im Fall der calcinierten Pulver besteht auch hier der Kern aus reinem TiO_2 . Der Rand dürfte die Zusammensetzung $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ haben. Eine schwache Trennlinie (in Fig. 3.14 nicht erkennbar) deutet allerdings die Möglichkeit an, daß der Rand noch einmal unterteilt ist, z.B. in B_6T_{17} und B_4T_{13} . Für den "Schwanz" des Teilchens wurde ein Ba:Ti-Verhältnis von 1:2.6, mit wachsender Entfernung vom Korn zunehmend auf ca. 1:2.4, ermittelt.

Die Tatsache, daß in den untersuchten Proben auch nach dem Sintern bei 1200°C noch Körner mit Randschicht (d.h. unrea-giertes TiO_2) vorhanden sein können, zeigt, daß die Umsatz-

reaktionen erst im Frühstadium der Sinterung zum Ende gelangen. Dabei wachsen Körner aus der umgebenden Matrix an das TiO_2 -reiche Korn an. Über den Zwischenschritt der B_4T_{13} -Schicht bildet sich so ein aus B_6T_{17} bestehendes Korn. Durch die Aufnahme der Barium-reichen Reaktionspartner wächst das Korn. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß das Volumen eines TiO_2 -Korns durch die Aufnahme von BaTiO_3 bei der Reaktion



auf das ca. 2.3-fache des Ausgangsvolumens steigt.

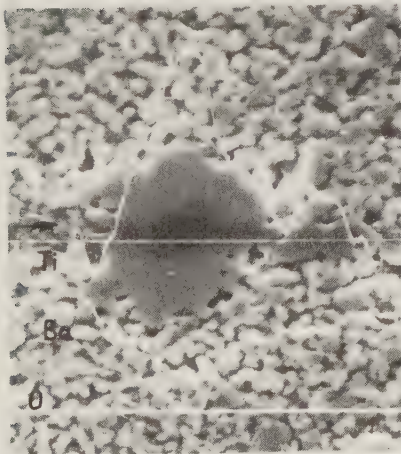


Fig. 3.14 ---|---| 10 μm

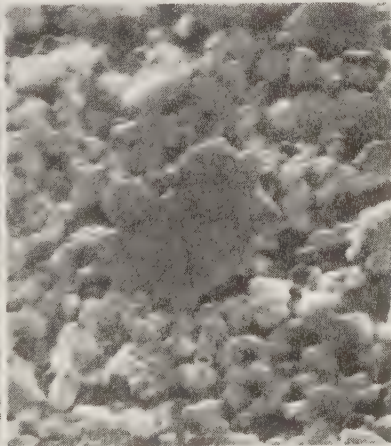


Fig. 3.15 ---|---| 1 μm

Sekundärelektronenbilder einer 2 h bei 1200°C gesinterten
BT+T - Keramik; geätzt 20 s in 1 % HF

Körner dieser Art finden sich in der bei 1200°C gebrannten Keramik nur in geringer Zahl. Es handelt sich dabei immer um sehr große (10 μm) Körner. Der Großteil des TiO_2 -Überschusses liegt in Form von globularen homogenen Körnern in der Größen-

ordnung 1...5 μm vor (Fig. 3.15). Ihr Ba:Ti-Verhältnis entspricht der Zusammensetzung $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Wegen ihrer geringen Größe ist die Reaktion bereits abgeschlossen. Sie sind eingebettet in eine poröse Matrix aus BaTiO_3 mit einer mittleren Korngröße von ca. 1 μm . Solange in der Matrix kein anomales Kornwachstum stattfindet, ist die Größe der globularen B_6T_{17} -Körner kaum von Sinter Temperatur und Haltezeit abhängig. Diese Aussage gilt für Massen, deren TiO_2 -Überschuß sich im technisch üblichen Rahmen bewegt (max. 5 %). Ist der TiO_2 -Überschuß wesentlich höher, steigt zuerst die Größe der B_6T_{17} -Körner, schließlich bilden sich durchgehende Bereiche dieser Phase (siehe auch Kap. 4 und 5).

Oberhalb der eutektischen Temperatur T_E bildet sich aus BaTiO_3 und B_6T_{17} soviel Flüssigphase, bis die Ti-reiche Phase verbraucht ist. Die Flüssigphase, deren Volumen wesentlich größer ist als das des festen B_6T_{17} , breitet sich gleichmäßig in alle Richtungen aus. Die Kapillarwirkung (es wird angenommen, daß der Benetzungswinkel $< 90^\circ$ ist) erleichtert die Ausbreitung der Flüssigphase durch die Poren. Wird eine Probe aus diesem Stadium der Sinterung langsam abgekühlt, scheidet sich BaTiO_3 aus der Flüssigphase aus, B_6T_{17} erstarrt in dendritischer Form (Fig. 3.16). Die Größe der Dendriten nimmt stark mit wachsendem Gehalt der Probe an B_6T_{17} zu. Die Zahl der Dendriten wird davon nicht so stark beeinflusst.

Tritt bei Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur in der BaTiO_3 -Matrix anomales Kornwachstum auf, wird die Flüssigphase durch die schnell wachsenden Perowskitkörner verdrängt. Ein Teil davon wandert an die Probenoberfläche und fließt von dort in die Brennunterlage. Bei einem TiO_2 -Überschuß von mehr als 5 % macht sich dieser Effekt im Gefüge durch die Bildung von Riesenporen bemerkbar. Die Probe ist durch den Flüssigphasenverlust Ti-ärmer als der Einwaage entspricht. Je weiter das anomale Kornwachstum voranschreitet, desto kompakter werden die dendritischen B_6T_{17} -Kristallite nach dem Abkühlen. Ist die feinkörnige Matrix durch das Kornwachstum aufgezehrt, ist die Flüssigphase in den Zwickeln

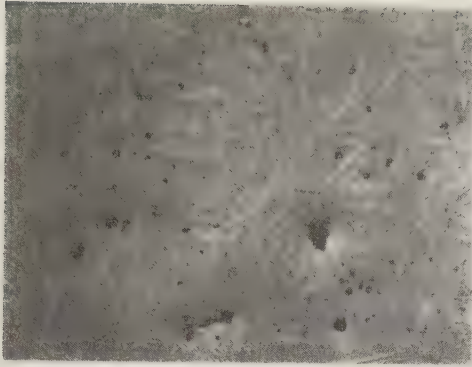


Fig. 3.16

100 μm

1320°C 2 h
20% TiO_2 -
Überschuß

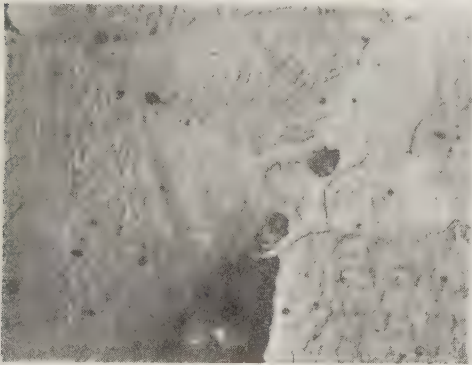


Fig. 3.17

50 μm

1350°C, 2 h
3% TiO_2 -
Überschuß

Unterschiedliche Ausbildung der Sekundärphase in Abhängigkeit von den Sinterparametern geätzt 20 s in 1% HF

zwischen den Perowskitkörnern zusammengedrängt. Beim Abkühlen unter T_E kristallisiert BaTiO_3 an die großen Perowskitkörner an, im Zwickel bleibt reines, nach KNAUER [28] oft einkristallines B_6T_{17} zurück (Fig.3.17).

Im Zusammenhang mit verschiedenen Kaltleitermodellen (siehe Kap. 2.3) wurde in der Literatur häufig die Frage diskutiert, ob die Ti-reiche Sekundärphase die Perowskitkörner vollständig umschließt. Eine theoretische Betrachtung von LANGE [53] ergibt, daß die Schichtdicke einer benetzenden Flüssigkeit zwischen zwei durch die Kapillarkraft zusammengepreßten

Kugeln nie den Wert Null erreicht. Dieses Modell gilt aber nicht exakt die Verhältnisse im Fall des BT+T. Hier findet nicht einfach ein Erstarren der Flüssigphase statt, sondern eine Zersetzung, wobei eine Komponente (BaTiO_3) an wachstumsfähige Flächen ankristallisiert. Die Aussagen von LANGE sind also nicht unmittelbar auf das vorliegende Problem übertragbar.

Offensichtlich ist es von der Zusammensetzung der Masse abhängig, ob eine zusammenhängende Korngrenzphase vorliegt. Bei Cu- und Fe-dotierten Proben wurden solche Schichten nachgewiesen [54,55]. In Proben, die in ihrer Zusammensetzung den in dieser Arbeit untersuchten entsprachen, konnte von KNAUER [28] bis zu einer Dicke von 5 nm keine Korngrenzphase gefunden werden. Sollte unter dieser Nachweisgrenze tatsächlich eine Ti-reiche Schicht existieren, dürfte es sich wohl nicht um eine geordnete stöchiometrische Phase handeln (man beachte auch die Größe der Elementarzelle von B_6T_{17} !)

Zusammenfassend sei festgehalten: In BT+T kann B_6T_{17} entweder durch Festkörperreaktion oder durch Ausscheidung aus der eutektischen Schmelze entstehen. Die Morphologie dieser Phase ist so sehr von den Entstehungsbedingungen abhängig, daß sie als Kriterium dafür dienen kann, ob die Keramik beim Sintern die Temperatur des Eutektikums $\text{BaTiO}_3 - \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ überschritten hatte.

3.2.2.2 Schwindung

Die in der Keramik enthaltene Phase B_6T_{17} wirkt sich auch auf das Verdichtungsverhalten der Proben aus. In Fig. 3.18 ist die relative Dichte als Funktion der Sintertemperatur dargestellt. Die aufgetragenen Werte wurden jeweils nach einer Stunde Sinterzeit aus Geometrie und Gewicht ermittelt. Die Verminderung der theoretischen Dichte durch die zunehmende Menge Zweitphase wurde bei den Berechnungen berücksichtigt. Bei den Proben mit TiO_2 -Überschuß hat bis 1100°C noch keine nennenswerte Verdichtung stattgefunden. Die Preßdichte dieser

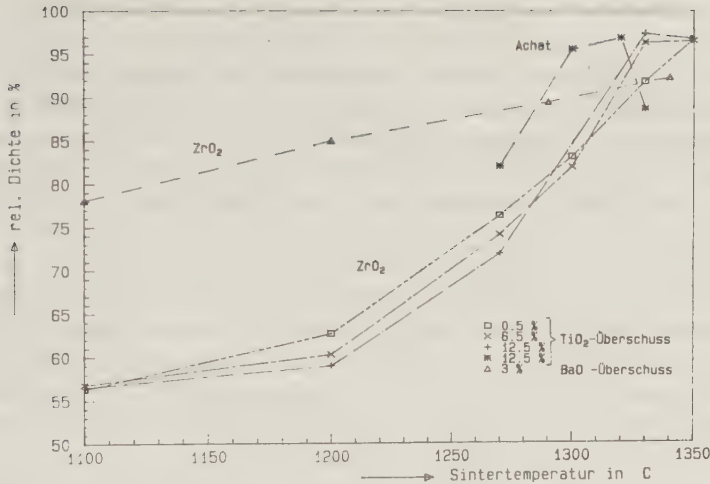


Fig. 3.18 Relative Dichte als Funktion der Sintertemperatur bei Mahlung mit Achat- bzw. ZrO₂-Mahlkörpern

Proben lag bei ca. 55 % der theoretischen Dichte. Erst oberhalb von 1200°C macht sich starke Schwindung bemerkbar. Dabei geht die Schwindung bei umso tieferen Temperaturen vor sich, je geringer der TiO₂-Überschuß ist. Oberhalb der eutektischen Temperatur von 1320°C nimmt die Dichte bei Proben mit größerem TiO₂-Überschuß wieder etwas ab. Dies hängt mit dem bereits erwähnten Flüssigphasenverlust zusammen. Die so entstandenen Riesenporen vermindern die Dichte der Probe.

Das besprochene Verdichtungsverhalten gilt für Massen, die mit ZrO₂-Mahlkörpern gemahlen wurden. Proben, bei denen Achatkugeln als Mahlkörper verwendet wurden, schwinden bei etwa gleichem Mahlgrad bei tieferen Temperaturen. Der Kapillardruck der bei ca. 1250°C gebildeten kleinen Menge Flüssigphase fördert die Verdichtung unterhalb des Eutektikums BT - B₆T₁₇. Da diese Temperatur durch den SiO₂-Abrieb nach unten verschoben wird, findet hier auch die Dichteabnahme bei tie-

feren Temperaturen statt. Zum Vergleich enthält Fig. 3.18 auch die Verdichtungskurve einer Probe mit ca. 3 % BaO-Überschuß. Bei Proben dieser Zusammensetzung findet schon bei Temperaturen unterhalb von 1100°C eine starke Verdichtung statt. Bei steigender Temperatur schreitet die Schwindung dagegen langsamer fort als bei Keramiken mit TiO₂-Überschuß. Erst bei einer Sintertemperatur von 1400°C werden etwa 95 % der theoretischen Dichte erreicht.

Bis zu einer Temperatur von 1250°C wirkt die Ti-reiche Sekundärphase behindernd auf die Verdichtung. Oberhalb dieser Temperatur kehren sich die Verhältnisse um. Die Verdichtung ist hier umso höher, je größer der TiO₂-Überschuß ist. Dieser Effekt zeigt sich auch bei Proben, die bei 1250° bzw. 1290°C 100 h lang gesintert wurden (Tab. 3.5).

TiO ₂ -Überschuß	3	6	10	15	20 %
Sintertemperatur					
1250° C	14.4	15.6	16.0	17.3	17.9
1290° C	16.7	18.7	19.0	20.3	20.7

Tab. 3.5 Laterale Schwindung (=relative Abnahme des Probendurchmessers) in % bei verschiedenen Sintertemperaturen als Funktion des TiO₂-Überschusses; Haltezeit: 100 h

Die Menge des TiO₂-Überschusses beeinflusst zwar die Krümmung der Verdichtungskurve, das Verhalten der Proben ist aber qualitativ gleich. D.h. die Schwindung beginnt bei relativ hohen Temperaturen, erreicht dann aber schnell ihren Endpunkt. Viel entscheidender für das Verdichtungsverhalten ist, ob überhaupt TiO₂-Überschuß vorhanden ist.

3.2.2.2 Anomales Kornwachstum

Von sekundärer Rekristallisation (anomalom Kornwachstum, diskontinuierlichem Kornwachstum) spricht man, wenn wenige Körner schneller als die anderen wachsen und dabei die Matrix aufzehren. Bei anomalem Kornwachstum verschiebt sich die Korngrößenverteilungsfunktion nicht kontinuierlich zu größeren Durchmessern (Fig. 3.19a), sondern es stellt sich eine bimodale Verteilung ein, bei der der Peak der großen Körner immer größer, der der kleinen Körner immer kleiner wird (Fig. 3.19b).

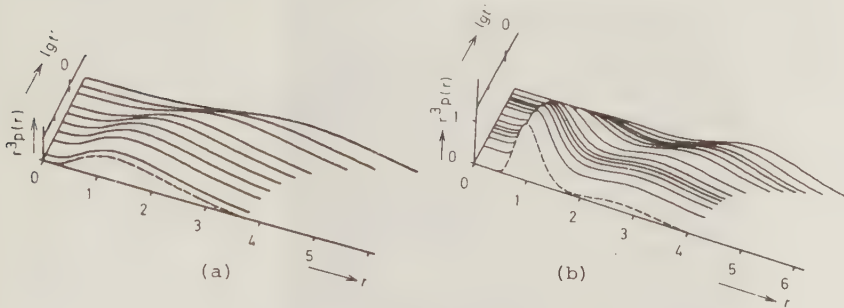
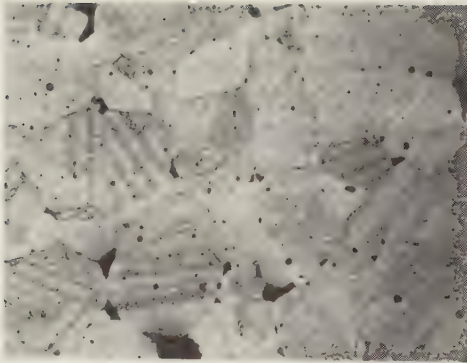


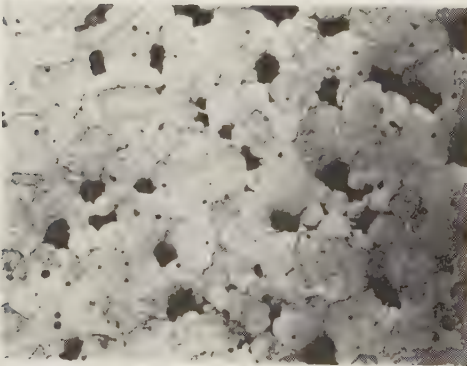
Fig. 3.19 Veränderung der Volumenverteilung mit zunehmender Sinterzeit bei normalem (a) und anomalem (b) Kornwachstum nach [94]

$T_S > T_E$

Beim Sintern oberhalb der eutektischen Temperatur wachsen nach einer von der Sinter Temperatur abhängigen Inkubationszeit Kristallite, die innerhalb kurzer Zeit [56,57] eine Größe von mehr als 100 μm erreichen können. Fig. 3.20a zeigt das typische Gefüge einer Keramik mit 3 % TiO_2 -Überschuß, die bei 1350°C 2 h gesintert wurde. Das Gefüge besteht aus anomal gewachsenen Körnern, die feinteilige Matrix ist vollständig aufgezehrt. In den Zwickeln zwischen den großen Perowskitkörnern befinden sich entweder große Poren oder die Phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Weitere, kleine Poren sind in den Körnern eingeschlossen. Andere Einschlüsse in den Perowskitkörnern sind



3% TiO_2 -
Überschuß



10% TiO_2 -
Überschuß



20% TiO_2 -
Überschuß

Fig. 3.20 Gefügebilder von BT+T-Keramik
Sinterparameter: 1350°C / 2 h;
geätzt 20 s in 1% HF

100 μm

nicht erkennbar. Durch das Ätzen in verdünnter Flußsäure wurden neben den Korngrenzen auch die Domänen verschiedener ferroelektrischer Orientierung sichtbar. In einigen Körnern sind darüberhinaus noch Zwillingslinien erkennbar. Die Form der Perowskitkörner ist globular, d.h. es existiert keine bevorzugte Wachstumsrichtung. In einem früheren Sinterstadium, wenn die Körner noch nicht aneinander stoßen, sondern frei in der feinkörnigen Matrix wachsen, zeigt sich eine sechszählige Symmetrie.

Das Einsetzen des anomalen Kornwachstums ist von der Menge des Ti-Überschusses abhängig (Tab. 3.6).

Sintertemp.	1310°C		1330°C	
	Perowskit	B ₆ T ₁₇	Perowskit	B ₆ T ₁₇
TiO ₂ -Übersch.				
3%	wenige AK in fk Matrix	d	vollständig AK	Z
6%	sehr wenige AK in fk Matrix	d	AK, wenig fk Restmatrix	Z
10%	fk	g	wenige AK	d/Z
15%	fk	g	fk	d
20%	fk	g	fk	d

Tab. 3.6 Morphologie der Gefügebestandteile nach der Sinterung (Haltezeit: 2 h); AK=anomal gewachsene Körner, fk=feinkörnig, d=dendritisch, Z=Zwickel g=globular

Diese Zusammenstellung zeigt, daß unter den gegebenen Bedingungen des beginnenden Kornwachstums (Temperaturbereich um 1320°C, kurze Haltezeit) ein Zusammenhang zwischen der Korngröße des Perowskits und der Morphologie der Ti-reichen Phase besteht. Anomales Kornwachstum wurde nur beobachtet, wenn das Sintern in Anwesenheit von Flüssigphase geschah. Je größer der TiO₂-Überschuß, desto höhere Temperaturen sind erforderlich, um Flüssigphasenbildung zu erreichen. Dieser Effekt war auch in der DTA nachweisbar. Die Verschiebung der eutektischen Temperatur mit zunehmendem TiO₂-Überschuß scheint also entscheidend für den Beginn des anomalen Kornwachstums zu sein.

Wählt man die Sintertemperatur hoch genug, so daß bei allen Proben Flüssigphasensinterung stattfindet, machen sich weitere Einflüsse des TiO_2 -Überschusses bemerkbar (Fig. 3.20a-c). Mit zunehmender Menge Sekundärphase nimmt die Zahl der Körner zu, die Korngröße entsprechend ab. Die Ti-reiche Phase umschließt dabei immer mehr die Perowskitkörner. Die Zahl der in den Perowskitkörnern eingeschlossenen Poren nimmt mit steigendem TiO_2 -Überschuß ab. Dafür liegen zunehmend große Poren an Korngrenzen und in Kornzwischenräumen vor. Dafür dürfte die geringere Kornwachstumsgeschwindigkeit verantwortlich sein.

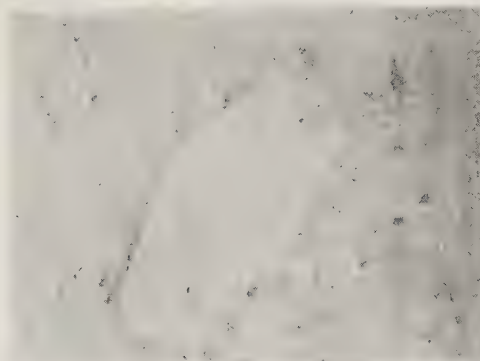
$T_S < T_E$

Anomales Kornwachstum kann nicht nur oberhalb der eutektischen Temperatur auftreten, sondern auch bei wesentlich tieferen Temperaturen. Voraussetzung dafür ist eine vergleichsweise lange Haltezeit. Als Beispiele zeigen Fig. 3.21a-c und 3.22a-c die Gefügebilder von jeweils 100 h bei 1290° bzw. 1250°C gesinterten Proben. Die großen Perowskitkörner haben meist länglichen Habitus und Zwillingslinien in Längsrichtung. Die Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit wird auf den Wachstumsvorteil eines Doppelzwillings in Richtung seiner Zwillingebenen zurückgeführt [58,59]. Diese Körner enthalten im Gegensatz zu denjenigen, die bei höherer Temperatur gewachsen sind, eine große Zahl von B_6T_{17} -Einschlüssen. Die Zahl der eingeschlossenen Poren ist dagegen gering. Die vermehrte Porosität in der unmittelbaren Umgebung der großen Perowskitkörner zeigt, daß die Poren beim Kornwachstum von der wandernden Korngrenze verdrängt werden.

Sowohl bei 1250° als auch bei 1290°C nimmt die Zahl der einmal gewachsenen Perowskitkristalle mit wachsendem TiO_2 -Überschuß zu. Ihre Größe ist davon unabhängig. Kornzahl und -größe sind dagegen stark von der Temperatur abhängig. Bei höherer Temperatur wachsen größere Körner in geringerer Anzahl als bei tieferer Temperatur. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Größe und Anzahl in diesem Fall nicht voneinander abhängig sind, denn die Körner wachsen frei in der Matrix und berühren



3% TiO_2 -
Überschuß



10% TiO_2 -
Überschuß



20% TiO_2 -
Überschuß

Fig. 3.21 Gefügebilder von BT+T-Keramik
Sinterparameter: 1290°C / 100 h
geätzt 20 s in 1 % HF

100 μm

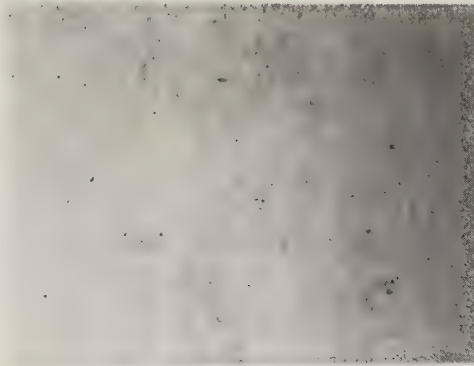
sich selten. Ein durchgehend rekristallisiertes Gefüge konnte bei den niedrigen Sintertemperaturen nicht erzeugt werden.

Diskussion

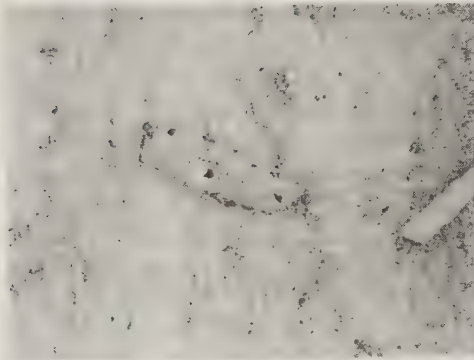
Stichwortartig seien noch einmal die charakteristischen Unterschiede im Gefüge in Abhängigkeit von der Sintertemperatur genannt: Bei $T_S > T_E$ sind die anomal gewachsenen Perowskitkörner frei von Sekundärphaseneinschlüssen und haben globulare Gestalt. Die Ti-reiche Phase ist dendritisch oder in Zwickeln zusammengedrängt. Bei $T_S < T_E$ enthalten anomal gewachsene Körner viele Einschlüsse und haben meist längliche Gestalt. Die Ti-reiche Phase ist globular. Diese Unterschiede lassen vermuten, daß, je nachdem, ob Flüssigphase vorliegt oder nicht, verschiedene Kornwachstumsmechanismen maßgeblich sind. Entsprechend unterschiedlich ist die Wirkung des TiO_2 -Überschusses auf das Kornwachstum.

SCHMELZ und MEYER [60] konnten zeigen, daß anomales Kornwachstum auch ohne Beteiligung einer Flüssigphase stattfinden kann. Die Vorgänge bei $T < T_E$ werden deshalb im folgenden als Festkörpersinterung dargestellt. Trifft eine Korngrenze bei ihrer Wanderung auf den Einschluß einer Fremdphase, wird dieser von der Korngrenze entweder verdrängt oder umgangen. Im Fall der Verdrängung hängt es von der Beweglichkeit der Fremdphase ab, ob die Wanderungsgeschwindigkeit einer Korngrenze durch die Einschlüsse vermindert wird. Ist sie wesentlich kleiner als die Beweglichkeit der Korngrenze, wird die Wanderungsgeschwindigkeit allein von der Beweglichkeit der Einschlüsse, der treibenden Kraft und der Zahl der Einschlüsse bestimmt.

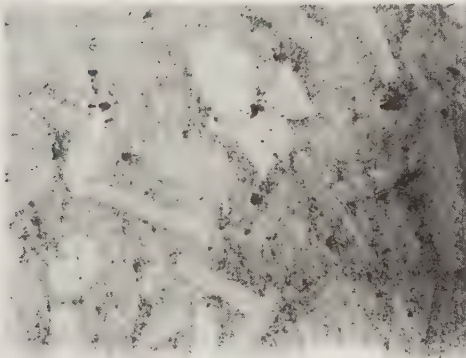
Ist die Beweglichkeit der Fremdphase, die je nach Diffusionsmechanismus proportional zu r_p^{-2} , r_p^{-3} oder r_p^{-4} ist, indirekt proportional zum Kornradius ist, zu groß, werden die Sekundärphaseneinschlüsse von der wandernden Korngrenze umgangen. Zur Überwindung der Einschlüsse ist Energie erforderlich, die meist nicht vorhanden ist. Deshalb endet ab einer



3% TiO_2 -
Überschuß



10% TiO_2 -
Überschuß



20% TiO_2 -
Überschuß

Fig. 3.22 Gefügebilder von BT+T-Keramik
Sinterparameter: 1250°C / 100 h
geätzt 20 s in 1 % HF

1-10
100 μm

Grenzkorngröße das Kornwachstum. Diese Grenzkorngrenze ist umso kleiner, je größer die Menge der Fremdphase ist und je feiner die Einschlüsse verteilt sind.

In den Gefügebildern von BT+T-Proben ist zu erkennen, daß B_6T_{17} von wandernden Korngrenzen zum Teil mitgenommen, zum Teil umgangen wird. Im ersten Fall reichert sich diese Phase an der Wachstumsfront an und bildet große Körner. Im anderen Fall wird B_6T_{17} in globularer Form in großen Perowskitkörnern eingeschlossen.

Die Phase B_6T_{17} ist, wie die oben dargelegten Untersuchungen zeigen, nicht sehr fein im Gefüge der Keramik verteilt. Zurückzuführen ist dies einerseits auf Rohstoff- und Verfahrensparameter, andererseits auf das evtl. stattfindende Wachstum der Sekundärphasenkörner. Die Sekundärphase ist wegen ihrer groben Verteilung nur begrenzt als Kornwachstumsinhibitor wirksam. Die Größe der anomal gewachsenen Perowskitkörner ist deshalb kaum von der Menge des TiO_2 -Überschusses abhängig. Da aber die Zahl dieser Körner mit dem TiO_2 -Überschuß zunimmt, muß die Zahl der Keime dadurch erhöht worden sein.

Daß TiO_2 zumindest nicht im Unterschub vorliegen darf, damit Kornwachstum stattfindet, zeigt das experimentelle Ergebnis, daß bei Proben mit verschieden hohem BaO-Überschuß, die unter denselben Bedingungen ($1250^\circ C$, 100 h) gesintert wurden, kein anomales Kornwachstum auftrat. An Stellen aber, an denen während des Sinterns lose kleine B_6T_{17} -Scheiben auflagern, stieg die Korngröße auf ca. 5 μm . Durch das eindiffundierende Ti wird die feinverteilte und als Kornwachstumsinhibitor wirkende Phase Ba_2TiO_4 durch Reaktion zu $BaTiO_3$ entfernt. Dadurch wird ein (normales) Kornwachstum möglich, bei dem keine Bevorzugung einer Wachstumsrichtung erkennbar ist. Auch bei höherer Sintertemperatur (z.B. $1420^\circ C$) wurde bei Proben mit BaO-Überschuß kein anomales Kornwachstum beobachtet.

Beim Sintern oberhalb T_E existiert in der Probe Flüssigphase. In dieser Flüssigphase können sich die beiden Feststoffkomponenten mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße lösen. Über Benetzungsverhalten und Viskosität der Flüssigphase sind keine Daten verfügbar, es darf aber angenommen werden, daß das Festkörpergerüst aus $BaTiO_3$ benetzt wird. Es handelt sich somit um einen Sintervorgang mit aktiver Flüssigphase. Das Kornwachstum findet dabei durch Umlösung der Perowskitkörner statt.

Nach der Thomson-Freundlich-Gleichung besteht zwischen der Löslichkeit c_r eines Teilchens mit dem Radius r und der Löslichkeit eines unendlich großen Teilchens c_0 (d.h. einer planen Oberfläche) die Beziehung:

$$(3.10) \quad c_r = c_0 \exp \left(- \frac{2 \gamma V_m}{r R T} \right)$$

mit: γ = Freie Oberflächenenthalpie
 V_m = Molvolumen

Ionen der kleineren Körner gehen in Lösung und werden an größeren Körnern, die wegen ihrer geringeren Krümmung eine niedrigere Freie Energie haben, wieder abgeschieden. Somit wachsen große Körner, während sich kleine auflösen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei diesem Wachstumsprozeß kann entweder der Transport durch die Flüssigkeitsschicht oder die Ablösung bzw. Anlagerung von Ionen sein.

Ist beim Flüssigphasensintern von BT+T der Transport durch die Flüssigkeitsschicht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, nimmt die Kornwachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Menge Sekundärphase ab [61,62]. Das experimentelle Ergebnis, daß die Korngröße im fertig ausgesinterten Gefüge mit steigendem TiO_2 -Überschuß, d.h. mit zunehmender Menge Flüssigphase, abnimmt, läßt sich so erklären. Vergleicht man diese Verhältnisse mit der Festkörpersinterung, erkennt man, daß

die Geschwindigkeit der Korngrenzverschiebung durch die Beteiligung der Flüssigphase nicht unbedingt erhöht werden muß. Zwar dürfte die Diffusionskonstante für den Ionentransport in der Flüssigphase höher sein als für die Wanderung im Festkörper, die notwendigen Diffusionswege sind jedoch ebenfalls sehr unterschiedlich: Hier die Breite einer Korngrenze, dort die Dicke der Flüssigkeitsschicht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: Bei $T > T_E$ vermindert TiO_2 -Überschuß in zunehmender Menge die Kornwachstumsgeschwindigkeit, was die Größe der Perowskitkörner reduziert und ihre Zahl erhöht. Bei $T < T_E$ ist dieser Einfluß relativ gering. In beiden Fällen scheint sich die Zahl der Keime mit zunehmender Menge B_6T_{17} zu erhöhen. Das schnellste Kornwachstum und damit die maximale Korngröße erreicht man, wenn eine möglichst geringe Menge Flüssigphase vorliegt. Ob die Sekundärphase ursächlich am anomalen Kornwachstum beteiligt ist oder es nur in seiner Geschwindigkeit beeinflusst, kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungen nicht endgültig beurteilt werden.

Die dargelegten Verhältnisse gelten für die verwendeten Rohstoffe und Präparationsmethoden. Wird der TiO_2 -Überschuß in anderer Form zugegeben, kann seine Wirkung wegen der anderen Verteilung in der Keramik anders sein. Die Zugabe von Dotier-
rungen beeinflusst das Kornwachstum ebenfalls [63].

3.3 Herstellung von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

3.3.1 Keramische Herstellung

Keramische B_6T_{17} -Proben wurden in der in Kap. 3.1 beschriebenen Weise nach der MO-Methode präpariert. Dabei wurden die Rohstoffe BaCO_3 und TiO_2 entsprechend dem Molverhältnis 6 : 17 eingewogen. Soweit ein Gehalt an Dotierungstoffen vorgesehen war, wurden diese ebenfalls bei der Einwaage zugegeben. Die Calciniertemperatur betrug 1000°C .

Bei Sintertemperaturen von $1270^\circ \dots 1280^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 2 h und einer Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min wurden Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und einer Dicke von ca. 1 mm gesintert. Die Dichte dieser Proben lag bei $>97\%$ der theoretischen Dichte (4.8 g/cm^3). Fig. 3.23 zeigt ein typisches Gefügebild dieser Keramiken. B_6T_{17} ist gegenüber Säureangriff wesentlich resistenter als BT. Als geeignetes Ätzmittel erwies sich eine Mischung aus gleichen Teilen HF (konz.) und HNO_3 (konz.), die mit VE-Wasser auf halbe Konzentration verdünnt wurde. Die Korngröße der Keramik liegt in der Größenordnung $1 \dots 5 \mu\text{m}$. Die Porengrößenverteilung hat einen bimodalen Charakter. Neben den sehr kleinen Poren in den Zwickeln aneinanderstoßender Körner gibt es Poren in der Größe mehrerer Korndurchmesser. Nach XRD-Untersuchungen bestanden die meisten Proben aus einphasigem B_6T_{17} . Bei manchen Ansätzen konnten zusätzlich geringe Mengen BT bzw. B_4T_{13} nachgewiesen werden (siehe Kap. 6).

Eine Verlängerung der Haltezeit oder eine Erhöhung der Sintertemperatur bis hin zu 1340°C führt zu Riesenkornwachstum. Dabei wachsen einige Körner bis zu mehreren Millimetern Länge. Die feinkörnige Matrix bleibt dabei unverändert. Die Zahl der Riesenkörner steigt stark, ihre Größe nur mäßig mit zunehmender Sinterdauer und -temperatur. Mit dem Riesenkornwachstum verbunden ist die Bildung von Mikrorissen in der Probe. Diese Risse haben ihren Ausgangspunkt in den Riesenkörnern. Sie verlaufen oft quer zur Längsrichtung der Kri-

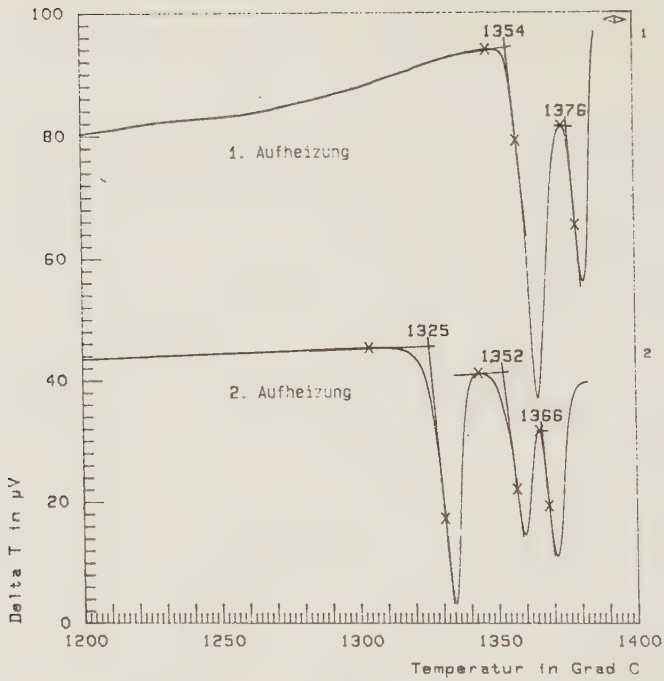


Fig. 3.24 DTA-Kurve von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$



Fig. 3.23 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ -Keramik
Sinterparameter: $1270^\circ\text{C} / 2\text{h}$
geätzt mit HF/HNO_3 (s. Text)

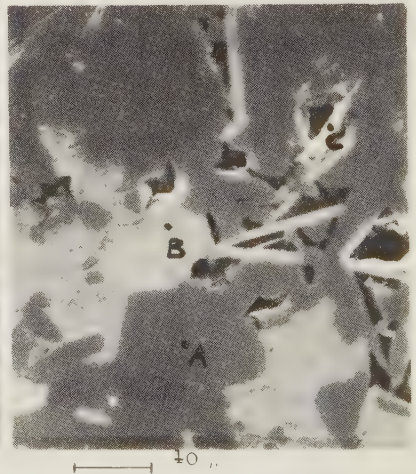


Fig. 3.25 Eutektikum B_6Ti_{17} -BT
geätzt mit 1% HF

stallite und setzen sich in der feinkörnigen Matrix fort. Durch die Mikrorisse wird die Probe mechanisch instabil und kann für makroskopische Messungen nicht mehr verwendet werden. Dasselbe Verhalten zeigten Proben, bei denen die Sinterung in Anwesenheit von Flüssigphase (erzeugt durch etwas BaO-Überschuß) erfolgte. Teile der Riesenkörner wurden aus der Probe herauspräpariert und als Referenzproben für XRD-Messungen verwendet.

3.3.2 Ausscheiden aus der Flüssigphase

Fig. 3.24 zeigt die DTA-Kurven einer calcinierten und mit ZrO_2 -Mahlkörpern gemahlene Masse, die in ihrer Zusammensetzung B_6T_{17} entspricht. Fig. 3.24 enthält die erste und die zweite Aufheizkurve. Bei der ersten Aufheizung zersetzt sich B_6T_{17} bei 1354°C in B_4T_{13} und Schmelze. B_4T_{13} zersetzt sich bei 1376°C in BT_4 und Schmelze. Die Kurve der zweiten Aufheizung enthält einen weiteren Peak bei 1325°C . Nach RASE und ROY [23] bezeichnet diese Temperatur den Zersetzungspunkt von BaTi_2O_5 . Diese Phase ist zwar nach neueren Untersuchungen nicht stabil, kann aber offenbar unter bestimmten Bedingungen metastabil bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die anderen Ereignisse sind zu tieferen Temperaturen verschoben. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß 1. das Pulver bei der ersten Aufheizung noch schlecht verdichtet ist und somit der Wärmeübergang behindert ist, und 2. das Pulver bei der ersten Aufheizung wahrscheinlich noch nicht einphasig als B_6T_{17} vorliegt. Die Umwandlungstemperaturen der zweiten Aufheizung (1352° , 1366°C) stimmen gut mit den von O'BRYAN et al. [26] angegebenen Werten (1346° , 1366°C) überein. Dieselben Werte wurden in einem DTA-Lauf einer Probe gefunden, bei der BaCO_3 und TiO_2 in der oben beschriebenen Weise in Ultraschall gemischt worden waren. Die Mahlung mit Achatkugeln (SiO_2 -Abrieb) verschiebt sämtliche Umwandlungstemperaturen nach unten

Aus den DTA-Untersuchungen folgt, daß bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 10K/min die peritektischen Umwandlungen nur zum Teil reversibel sind. Nach dem Abkühlen liegen deshalb in

der Probe neben B_6T_{17} auch große Mengen anderer Phasen vor. Nach dem Sintern einer Keramik der nominellen Zusammensetzung B_6T_{17} bei 1380°C wurden hauptsächlich $BaTi_4O_9$ und aus der Flüssigphase gebildetes $BaTi_2O_5$ gefunden (Nachweis mit WDX und XRD).

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von B_6T_{17} aus der Flüssigphase ist die Ausscheidung aus der eutektischen Schmelze. Da Platin von Bariumtitanatschmelzen angelöst wird, wurden die Versuche in "Tiegeln" durchgeführt, die aus TiO_2 -Scheiben bestanden, in die vor dem Dichtsintern bei 1400°C Vertiefungen eingearbeitet worden waren. In den "Tiegeln" wurden Pulver mit eutektischer Zusammensetzung bei Temperaturen von $1340^\circ \dots 1400^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen und anschließend mit Kühlraten von 0.5 K/min bis 10 K/min abgekühlt. Die Querschliffe der Tiegelinhalte (Fig. 3.25) zeigen jeweils die Phasen $BaTiO_3$ (Analysen an Punkt B und C) und B_6T_{17} (A). Beide Phasen sind nicht so fein verteilt, wie das bei der Abkühlung einer eutektischen Schmelze im allgemeinen der Fall ist. Sie sind aber auch bei sehr langsamer Abkühlung nicht so vollständig separiert, daß sie mechanisch getrennt werden können.

Weder durch Flüssigphasensintern bei hoher Temperatur noch durch Ausscheidung aus einer eutektischen Schmelze konnte B_6T_{17} in reiner und makroskopischer Form gewonnen werden. So wurden alle makroskopischen Messungen der Eigenschaften von reinem B_6T_{17} an feinkörnigen Keramiken aus diesem Material durchgeführt.

4 Elektrische Eigenschaften von undotiertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und ihr Einfluß auf Bariumtitanat mit TiO_2 -Überschuß

4.1 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Zur Messung des Isolationswiderstands bei Raumtemperatur wurden keramische Scheiben aus reinem B_6T_{17} mit einer mittleren Korngröße von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Ihre Herstellung ist in Kap. 3.3 beschrieben. Die gesinterten Proben wurden nach dem Entfetten in Propanol mit Leitsilber bzw. mit einem eutektischen Gemisch aus Indium und Gallium [64] kontaktiert. Zur Messung befanden sich die Proben in einem evakuierten Glasgefäß, das sich seinerseits in einem geerdeten Metallbehälter befand. So wurden Einflüsse von Störfeldern und die Ausbildung von Oberflächenleitfähigkeit durch adsorbierte Feuchtigkeit vermieden. Die Messung wurde mit einem Teraohmautomat (Dr. Kamphausen Meßtechnik) vorgenommen. Die Testspannung betrug 50 V bzw. 500 V, die Meßzeit jeweils 120 s.

Die Messungen ergaben einen Mittelwert des spez. Isolationswiderstands von reinem B_6T_{17} von ca. $2 \cdot 10^{15}\text{ }\Omega\text{cm}$. Dieser Wert ist unabhängig vom verwendeten Kontaktierungsmetall. Der Isolationswiderstand ist bei der Testspannung 500 V im Mittel nur unwesentlich niedriger als bei 50 V. SCHOTTKY-Sperrschichten am Metall-Halbleiter-Übergang haben somit keinen Einfluß auf die Meßergebnisse. Der Isolationswiderstand von B_6T_{17} ist also etwa eine Größenordnung höher als der von BT.

Die Kapazität C und der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei Raumtemperatur sind kaum frequenzabhängig (Tab. 4.1). Die angegebenen Werte wurden mit einer Testspannung von 1 V (d.h. $E \approx 1\text{ V/mm}$) ermittelt.

Frequenz / kHz	1	10	100	1000
C / pF	58.25	58.23	58.20	58.22
$\tan \delta \cdot 10^4$	1	3	3	8

Tab. 4.1 Kapazität C und $\tan \delta$ von B_6T_{17} als Funktion der Frequenz

Daraus ergibt sich $\epsilon=54$. Die Werte des $\tan \delta$ liegen bedingt durch Feuchtigkeitseinflüsse etwas zu hoch (die ϵ und $\tan \delta$ -Messungen wurden in Luft durchgeführt). Die Zunahme mit steigender Frequenz dürfte daher wohl auf Relaxationseffekte in diesen Wasserschichten zurückzuführen sein.

Die Abhängigkeit der Permittivitätszahl und des $\tan \delta$ von der Temperatur wurde im Bereich $-60^\circ \dots 140^\circ \text{C}$ gemessen. Die Testfeldstärke war dabei ca. 1 V/mm, die Testfrequenz 1 kHz. Fig. 4.1c zeigt die Ergebnisse. Das ϵ von B_6T_{17} hat einen schwach negativen Temperaturkoeffizienten (-50°C : $\epsilon=59$, 140°C : $\epsilon=53$) von $-574 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (zum Vergleich: Rutil: $-1000 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Die Abnahme von ϵ verläuft im angegebenen Bereich kontinuierlich. Der dielektrische Verlust ist bei allen Temperaturen $<10^{-4}$. Durch das Aufheizen auf 140°C wurden die oben erwähnten Wasserschichten entfernt.

Die Untersuchungen an reinem B_6T_{17} zeigen, daß es sich dabei um ein nicht ferroelektrisches Material (in der Kristallstruktur gibt es ein Symmetriezentrum [29]) handelt, dessen Verhalten typisch für einen TiO_2 -haltigen Werkstoff mit niedriger Dielektrizitätskonstante (NDK) ist. Die Verluste sind gering, die Permittivität liegt für ein nicht ferroelektrisches Material relativ hoch, der Temperaturkoeffizient ist leicht negativ.

4.2 BaTiO₃-Keramik mit TiO₂-Überschuß

Um nachzuprüfen, wie sich der Gehalt an Ti-reicher Phase, deren dielektrische Eigenschaften sich von der des BT deutlich unterscheiden, auf das Verhalten der Keramik auswirkt, wurden Proben einer Mischungsreihe zwischen BT mit geringem TiO₂-Überschuß (Ba:Ti = 1:1.01) und reinem B₆T₁₇ (Ba:Ti = 1:2.83) untersucht. Die Proben sind gleich mit denen von Kap. 5.3. Permittivität und Verluste wurden in der oben beschriebenen Weise in einem weiten Temperaturbereich gemessen. Dabei wurden die Proben zuerst über die Curie-Temperatur aufgeheizt und anschließend schrittweise auf -60°C abgekühlt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß bezüglich der Alterung der ferroelektrischen Phase definierte, von der vorangegangenen Lagerzeit unabhängige, Verhältnisse vorliegen.

4.2.1 Temperaturabhängigkeit der ε-Werte

Die Ergebnisse der Temperaturschleife sind in Fig. 4.1a-c zu sehen. Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe, die wegen der großen Unterschiede in den Permittivitätszahlen der beiden Phasen gewählt wurden.

Die Kurve der Probe mit 3.3% B₆T₁₇ zeigt das typische Verhalten des ferroelektrischen Perowskits. Im Bereich der Phasenumwandlungen kubisch --> tetragonal bzw. tetragonal --> orthorhombisch (bei 120°...130°C bzw. 0°...20°C) zeigt ε ausgeprägte Maxima. Dazwischen sinken die ε-Werte deutlich ab, so daß insgesamt ein stark temperaturabhängiges Verhalten resultiert. Mit zunehmendem Titan-Gehalt wird diese Temperaturabhängigkeit geringer. Der Einfluß der Perowskitphase ist aber doch so groß, daß ihre Wirkung bis hin zu sehr hohen Titan-Gehalten erkennbar bleibt. Bis 76% B₆T₁₇ sind die Peaks noch angedeutet, der TK ist insgesamt leicht positiv. Ab 97% B₆T₁₇ hat die Probe praktisch das Verhalten von reinem B₆T₁₇, d.h. leicht negativer TK und monotoner Kurvenverlauf. Bei der Probe mit 90% B₆T₁₇ kompensieren sich die Temperaturabhängigkeiten der beiden Phasen ziemlich, die Phasenumwandlungen von BT sind nur noch leicht angedeutet.

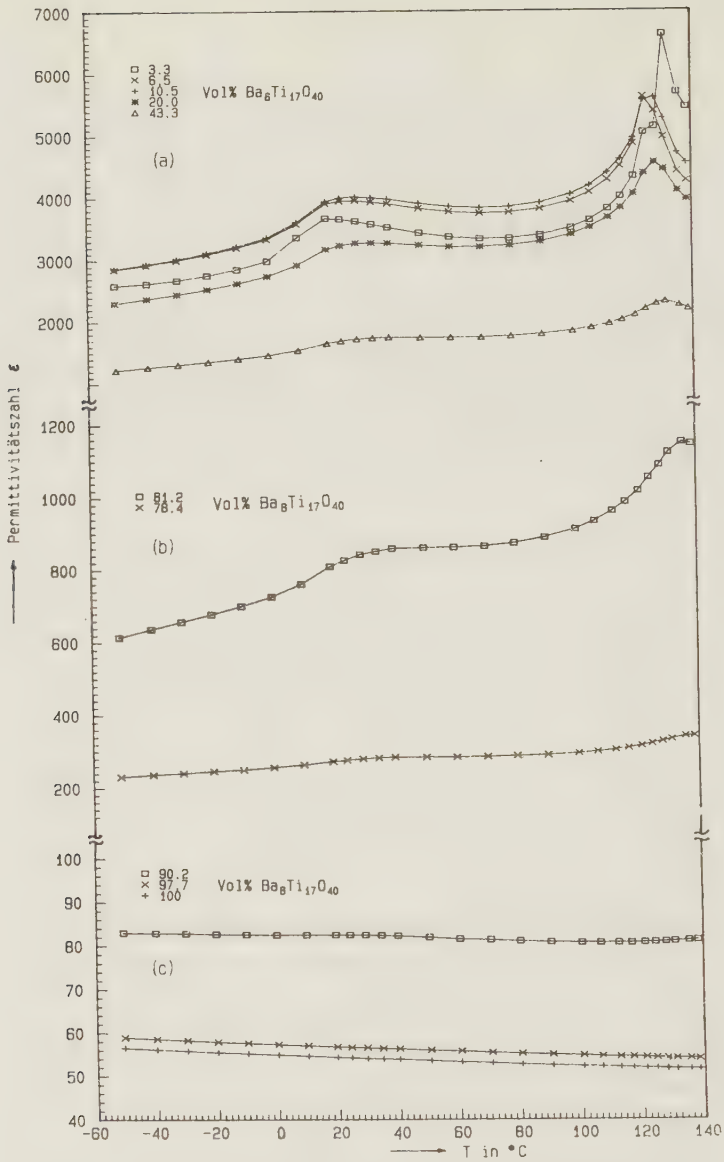


Fig. 4.1 Permittivitätszahl von Keramiken verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Temperatur

Die Temperaturen der maximalen ϵ -Werte sind nicht stark vom Gehalt an B_6T_{17} abhängig. Sieht man von dem später noch zu diskutierenden Sonderfall der Probe mit 3.3% B_6T_{17} ab, ist ein leichter Anstieg der Maximumtemperaturen mit zunehmendem Titan-Gehalt erkennbar. Man muß allerdings berücksichtigen, daß wegen der schrittweisen Änderung der Meßtemperaturen die wahren Maximalwerte nicht erfaßt werden konnten. Auf keinen Fall aber läßt sich die von JAFFE et al. [65] (mit Fragezeichen) angegebene Verschiebung der $\epsilon_{\max}$ -Temperatur um -8° pro Mol% TiO_2 -Überschuß durch die vorliegenden Meßwerte bestätigen. Die beobachtete Erhöhung ist möglicherweise auf die Erleichterung der spontanen Verzerrung durch das Entstehen mechanischer Spannungen im Gefüge der zweiphasigen Probe zurückzuführen. Für die Phasenumwandlung tetragonal $\rightarrow$ orthorhombisch gilt dieselbe Tendenz.

Die $\tan \delta$ -Kurven im diskutierten Temperaturbereich zeigen den erwarteten Verlauf. Bis zu 20% B_6T_{17} hat der $\tan \delta$ in den Bereichen, in denen die $\epsilon=f(T)$ - Kurven steil ansteigen, jeweils sein Maximum. Diese Maxima sind allerdings nicht stark ausgeprägt. Ab 43% B_6T_{17} sind diese Punkte zwar noch erkennbar, die $\tan \delta$ -Kurve fällt aber mit steigender Temperatur. Erst ab 90% B_6T_{17} nimmt die Kurve den glatten Verlauf des B_6T_{17} an. Der $\tan \delta$ dieser Zusammensetzung beträgt bei $25^\circ C$ noch $15 \cdot 10^{-4}$, im Gegensatz zu reinem B_6T_{17} , dessen $\tan \delta$ kleiner 10^{-4} ist.

4.2.2 Mischungsprobleme

Werden zwei Phasen mit unterschiedlichem ϵ gemischt, findet eine Scherung der Permittivitätszahlen statt. Das resultierende ϵ einer Probe nimmt mit zunehmendem Gehalt an Zweitphase mit niedrigerer Permittivität ab. Fig. 4.2 zeigt die aus der oben beschriebenen Temperaturschleife entnommenen Werte für $T=25^\circ C$. Bis auf die beiden Punkte mit dem niedrigsten Ti-Gehalt tritt die vorausgesagte Abnahme mit zunehmendem Anteil B_6T_{17} ein.

Die Abweichung der ersten beiden Punkte ist auf die anders geartete Gefügeausbildung dieser Proben zurückzuführen. Während die Perowskit-Phase in den Ti-reicheren Proben sehr feinkörnig ist (ca. 1 μm), enthalten diese beiden Proben anomal gewachsene Körner (> 10 μm). In BaTiO_3 tritt in sehr kleinen Körnern eine Unterdrückung der spontanen Polarisation auf. Entsteht in kleinen Körnern eine Vier-Domänen-Konfiguration so, daß Normalkomponenten der Polarisation zur Oberfläche vermieden werden, verhindern die durch elektrostriktive Felder hervorgerufenen mechanischen Spannungen die Ausbildung der Zelldeformation unterhalb der Curie-Temperatur [66]. Auch eine Ein-Domänen-Konfiguration, die eine hohe scheinbare Oberflächenladung zur Folge hat, führt zur Depolarisation [67]. Man findet deshalb bei Materialien mit geringer Korngröße unterhalb der Curie-Temperatur eine deutliche Anhebung der Kleinsignalpermittivität. Die Hystereseschleife ist schmaler, die Temperaturabhängigkeit von ϵ geringer als bei grobkristallinen Proben (Fig. 4.1a).

Bei der Mischung zweier Phasen sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: Reine Serien- und reine Parallelschaltung. Bei Parallelschaltung addieren sich die Kapazitäten, bei Reihenschaltung die Kehrwerte der Kapazitäten. Die Mischungsregeln nach KIRCHHOFF lauten für Parallelschaltung

$$(4.1) \quad \epsilon = v_1 \epsilon_1 + v_2 \epsilon_2$$

und für die Reihenschaltung

$$(4.2) \quad \frac{1}{\epsilon} = \frac{v_1}{\epsilon_1} + \frac{v_2}{\epsilon_2}$$

mit v_i = Volumenanteil der Phase i
 ϵ_i = Permittivität der Phase i

In der Praxis handelt es sich bei den vorliegenden Problemen immer um eine Mischung von Parallel- und Reihenschaltung, für die z.B. die logarithmische Mischungsregel angesetzt wird.

$$(4.3) \quad \log \epsilon = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2$$

Wie Fig. 4.2 zeigt, lassen sich die vorliegenden Messwerte durch diese Regel nicht beschreiben. Sie ist nicht mehr anwendbar, wenn der Unterschied zwischen ϵ_1 und ϵ_2 zu groß ist.

Im allgemeinen Fall hängt das resultierende ϵ nicht nur von den Werten für die reinen Phasen, ihrer Konzentration und der Temperatur ab, sondern auch vom stereologischen Gefügebau. Die Mischungsregeln werden komplizierter, wenn Form und Orientierung der Phasen berücksichtigt werden. NIESEL [68] leitet Gleichungen ab, die allgemein anwendbar sind, da die Zahl der einschränkenden Voraussetzungen gering ist. Orientierung und Formfaktoren werden berücksichtigt. Für die Ableitung dieser Gleichungen wird die Gültigkeit der MAXWELLSchen Feldtheorie angenommen. Werden Partikel einer zweiten Phase, z.B. in Form von Rotationsellipsoiden, in ein homogenes Medium eingestreut, findet aufgrund influenzierter Ladungen an der Grenzfläche Entelektisierung statt. Aus der Änderung der Feldstärke, die durch das im Inneren der eingesprengten Teilchen wirkende Störfeld verursacht wird, und der dielektrischen Verschiebung wird folgende Gleichung hergeleitet:

$$(4.4) \quad \epsilon = \epsilon_M \left(1 + v_D \left(\sum_{i=x}^z \frac{(\epsilon_D - \epsilon_M) \cos^2 \alpha_i}{\epsilon_M + (\epsilon_D - \epsilon_M) F_{iD}} \right) \right)$$

wobei ϵ = effektive Permittivitätszahl
 ϵ_M = Permittivitätszahl der Matrix
 ϵ_D = Permittivitätszahl der eingestreuten Phase
 v_D = Volumenanteil der eingestreuten Phase
 α_i = Winkel zw. Feldachsen und Ellipsoidachsen
 F_{iD} = Formfaktor

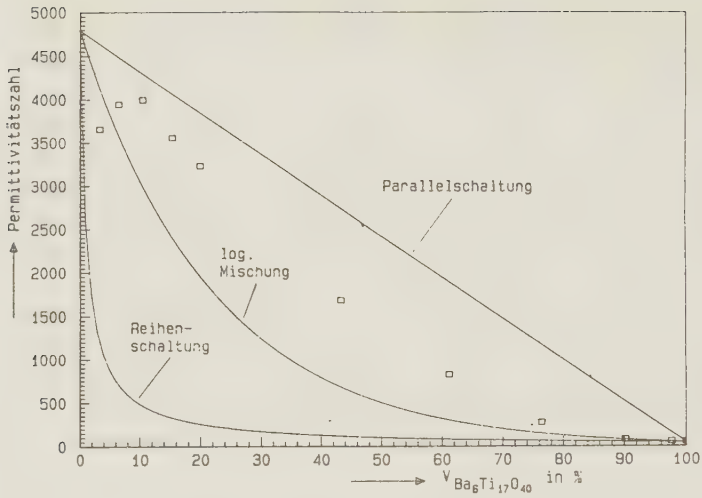


Fig. 4.2 Permittivitätszahl als Funktion des Volumenanteils $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

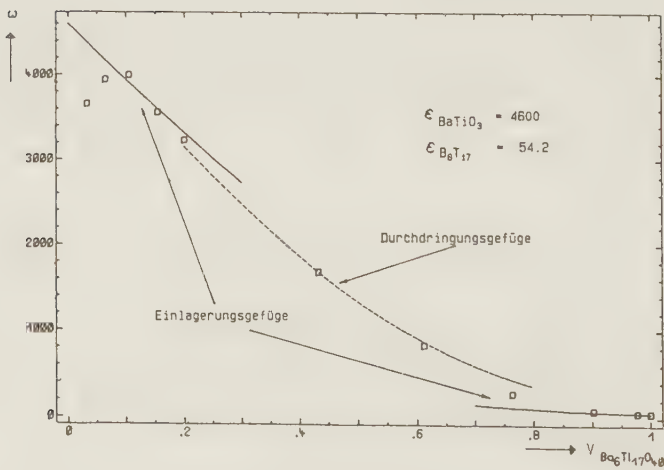


Fig. 4.3 Annäherung der gemessenen Punkte durch Gl. (4.5) und (4.6) (Diese Zeichnung wurde von Herrn Beie, Institut für Werkstoffwissenschaften III, Erlangen, zur Verfügung gestellt)

Diese Gleichung gilt allgemein für die Einsprengung von Rotationsellipsoiden in eine homogene Matrix. Die Konzentration der dispergierten Phase muß dabei gering sein. Das Rotationsellipsoid als Modellkörper hat den Vorteil, daß seine Geometrie durch die Wahl des Achsenverhältnisses in weiten Grenzen verändert werden kann. So sind z.B. die Spezialfälle Kugel und (als Näherung) Scheibe und Nadel möglich.

Geht man zu größeren Konzentrationen der eingestreuten Phase über, muß man zwei verschiedene Gefügetypen unterscheiden: Einlagerungsgefüge und Durchdringungsgefüge. Die Gleichungen für beide Fälle sind in der Arbeit von NIESEL [68] enthalten, die hier verwendete explizite Form stammt aus einer Arbeit von SCHULZ [69]. Die Gleichungen sind für ϵ formuliert, sie gelten jedoch auch für andere Feldeigenschaften (magnetische Permeabilität, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit) [70].

Einlagerungsgefüge

Zur Erweiterung der Gl. (4.4) geht man folgendermaßen vor: Eine geringe Menge wird in ein homogenes Medium eingestreut. Nach Gl. (4.4) ergibt sich ein neues effektives ϵ . Diese Mischung wird als homogen betrachtet, eine weitere kleine Menge wird eingestreut. Die erneute Anwendung von Gl. (4.4) ergibt das effektive ϵ des neuen quasihomogenen Materials. Die Wiederholung dieses Verfahrens ergibt:

$$(4.5) \quad 1 - v_D = \left(\frac{\epsilon_M}{\epsilon} \right)^a \frac{\epsilon_D - \epsilon}{\epsilon_D - \epsilon_M} \left(\frac{\epsilon + b \epsilon_D}{\epsilon_M + b \epsilon_D} \right)^d$$

$$\text{mit} \quad a = \frac{F_D (1 - 2 F_D)}{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)}$$

$$b = \frac{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)}{2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D) + \cos^2 \alpha_D (1 - F_D)}$$

$$d = \frac{F_D (1 - 2 F_D)}{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)} + \frac{(1 - F_D) 2 F_D}{2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D) + \cos^2 \alpha_D (1 - F_D)} - 1$$

α_D ist der Winkel, den die Feldachse und die Längsachse des Rotationsellipsoids einschließen. Bei statistischer Orientierung ist $\cos^2 \alpha_D = 1/3$. Der Formfaktor (=Entelektrisierungsfaktor) hängt nur vom Verhältnis Rotationsachse : Nebenachse des Ellipsoids ab. Die Berechnung von ϵ aus Gl. (4.5) ist nur iterativ möglich.

Durchdringungsgefüge

Das mathematische Vorgehen ist hier ähnlich wie im Fall des Einlagerungsgefüges. Wiederum wird in ein homogenes Medium eine kleine Menge der Substanz "1" eingestreut. Nach Gl. (4.4) ergibt sich ein neues ϵ . Nun wird von Substanz "2" soviel eingestreut, bis das ursprüngliche ϵ des Ausgangsmaterials wieder erreicht ist. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis die ursprüngliche Substanz vollständig verdrängt ist. Da bei einer Durchdringungsstruktur nur der Fall $F_D = 1/2$ (unendlich lange Fasern) physikalisch sinnvoll ist [69], ergibt sich:

(4.6)

$$v_1 (\epsilon_1 - \epsilon) \left(\frac{2 (1 - \cos^2 \alpha_1)}{\epsilon_1 + \epsilon} + \frac{\cos^2 \alpha_1}{\epsilon} \right) + v_2 (\epsilon_2 - \epsilon) \left(\frac{2 (1 - \cos^2 \alpha_2)}{\epsilon_2 + \epsilon} + \frac{\cos^2 \alpha_2}{\epsilon} \right) = 0$$

Fig 4.3 zeigt die Anwendung dieser Gleichungen auf die vorliegenden Meßergebnisse. Die Berechnungen wurden für drei Fälle durchgeführt:

- Für die Ba-reiche Seite der Mischungsreihe: $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ ist eingelagert in BaTiO_3 -Matrix; (Gl. (4.5))
 $\epsilon_{\text{BT}} = 4600$ $\epsilon_{\text{B}_6\text{T}_{17}} = 54$ $F_D = 1/3$ (Kugel)
- Für den Bereich mittlerer Zusammensetzungen: BT und B_6T_{17} bilden eine Durchdringungsstruktur; (Gl. (4.6))
 $\cos^2 \alpha_1 = \cos^2 \alpha_2 = 1/3$ (statistische Orientierung)
- Für die Ti-reiche Seite: BT ist in eine B_6T_{17} -Matrix eingelagert; (Gl. (4.5))
Parameter wie oben

Die gemessenen Werte lassen sich (bis auf die bereits diskutierten beiden ersten Punkte) gut durch die gerechneten Kurven annähern. Folgende Unsicherheitsfaktoren und Vereinfachungen sind allerdings noch enthalten:

- Das ϵ von reinem BT ist nicht genau bekannt; deshalb wurde ein geschätzter Wert eingesetzt.
- Die eingelagerte Phase wurde als kugelförmig angenommen.
- Die in den Proben vorhandene Porosität (ca. 3%) wurde nicht berücksichtigt.

Trotz dieser Vereinfachungen zeigen die Ergebnisse, daß man bei der Interpretation der ϵ -Messungen von einem Wechsel der Gefügetypen (Einlagerungsgefüge --> Durchdringungsgefüge) ausgehen muß. Der Übergang von einem Gefügetyp zum anderen findet nicht bei einer genau definierten Zusammensetzung statt, sondern verläuft kontinuierlich. Diese Aussagen gelten nicht nur für die Verhältnisse bei Raumtemperatur, sondern im ganzen untersuchten Temperaturbereich.

5 Redoxverhalten von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und sein Einfluß auf die Eigenschaften von BaTiO_3 -Keramik mit TiO_2 -Überschuß

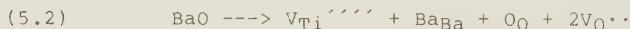
5.1 Einführung

In Kap. 2 war gezeigt worden, daß BaTiO_3 Sauerstoffleerstellen bilden kann, die zu elektronischer Leitfähigkeit führen. Neben anderen Parametern sind das Ba:Ti-Verhältnis und der Sauerstoffpartialdruck entscheidend für die Bildung von Sauerstoffleerstellen.

CHAN et al. [5] diskutieren einen Einfluß der Ba:Ti-Unstöchiometrie auf die Zahl der Sauerstoffleerstellen. Sie halten den Einbau von überschüssigem TiO_2 in das BaTiO_3 -Gitter entsprechend der Gleichung



nicht für ausgeschlossen. Die kleinen Ti-Ionen sitzen dabei auf Zwischengitterplätzen in von Ba und O gebildeten Oktaederlücken. In einer anderen Veröffentlichung dieser Autoren [71] wird die Löslichkeit von TiO_2 in BaTiO_3 mit <100 ppm angegeben. BaO könnte in BaTiO_3 , etwa nach der Gleichung



eingebaut werden, was ebenfalls zur Bildung von Sauerstoffleerstellen führen würde. Modellrechnungen an einem BaTiO_3 -Ionenkristall [72] lassen die Existenz von Ti-Leerstellen als wahrscheinlich erscheinen. Diese Aussage wird von JONKER und HAVINGA [73] experimentell zumindest für BaTiO_3 mit hohen Gehalten an n-Dotierung unterstützt. HU et al. [91] zeigten aber, daß die Löslichkeit des BaO in BaTiO_3 < 100 ppm ist. Bei Leitfähigkeitsmessungen bei hoher Temperatur als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes fanden CHAN et al. keine Abhängigkeit der Ergebnisse vom Ba:Ti-Verhältnis. Auch LONG und BLUMENTHAL [9] konnten bei Messungen dieser Art Abweichungen der Meßergebnisse verschiedener Proben nicht auf unterschied-

liche Ba:Ti-Verhältnisse zurückführen. Im Gegensatz dazu wurde das ESR (Elektronenspinresonanz)-Verhalten reduzierter Proben davon entscheidend beeinflusst [74]. Es zeigte sich, daß TiO_2 -Überschuß die Reduktion des Materials förderte, BaO -Überschuß hingegen behinderte. Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur stimmten mit denen der ESR-Messungen überein. Die verschiedenen Meßverfahren ergaben aber unterschiedliche Zeitkonstanten für die Einstellung des Gleichgewichts. Während sich bei Hochtemperaturuntersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit nach Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes das neue Gleichgewicht innerhalb von Minuten einstellte, änderte sich das ESR-Signal noch nach einer Reduktionsdauer von vielen Stunden.

Die zitierten Arbeiten beschäftigen sich mit der Frage, wie die Zahl der Sauerstoffleerstellen durch die Lösung von überschüssigem TiO_2 bzw. BaO (oder anders ausgedrückt durch die Bildung entsprechender Metallionenleerstellen) im BaTiO_3 -Gitter beeinflusst wird. Inwieweit die in der Keramik enthaltenen Sekundärphasen das Redoxverhalten bestimmen, wird nicht untersucht. Da damit zu rechnen ist, daß, je nach Meßverfahren, manche der gemessenen Effekte ganz oder teilweise auf die Sekundärphase zurückzuführen sind, wird diese Problematik für den Fall des B_6T_{17} im folgenden näher untersucht. Dabei sind nachstehende Fragen zu klären:

- Werden unter reduzierenden Bedingungen in B_6T_{17} ebenfalls Sauerstoffleerstellen gebildet?
- Welche Sauerstoffleerstellenkonzentration wird in B_6T_{17} durch Reduktion erreicht?
- Wie schnell findet die Reduktion von B_6T_{17} statt?
- Welche Auswirkungen hat die Bildung von Sauerstoffleerstellen auf die elektrische Leitfähigkeit von B_6T_{17} ?
- Ist die Bildung einer großen Zahl von Sauerstoffleerstellen mit einer Änderung des Kristallgitters verbunden?
- Wie beeinflussen all diese Eigenschaften das Verhalten von Bariumtitanatkeramik mit TiO_2 -Überschuß?

5.2 Kristallstruktur und Gefüge

5.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

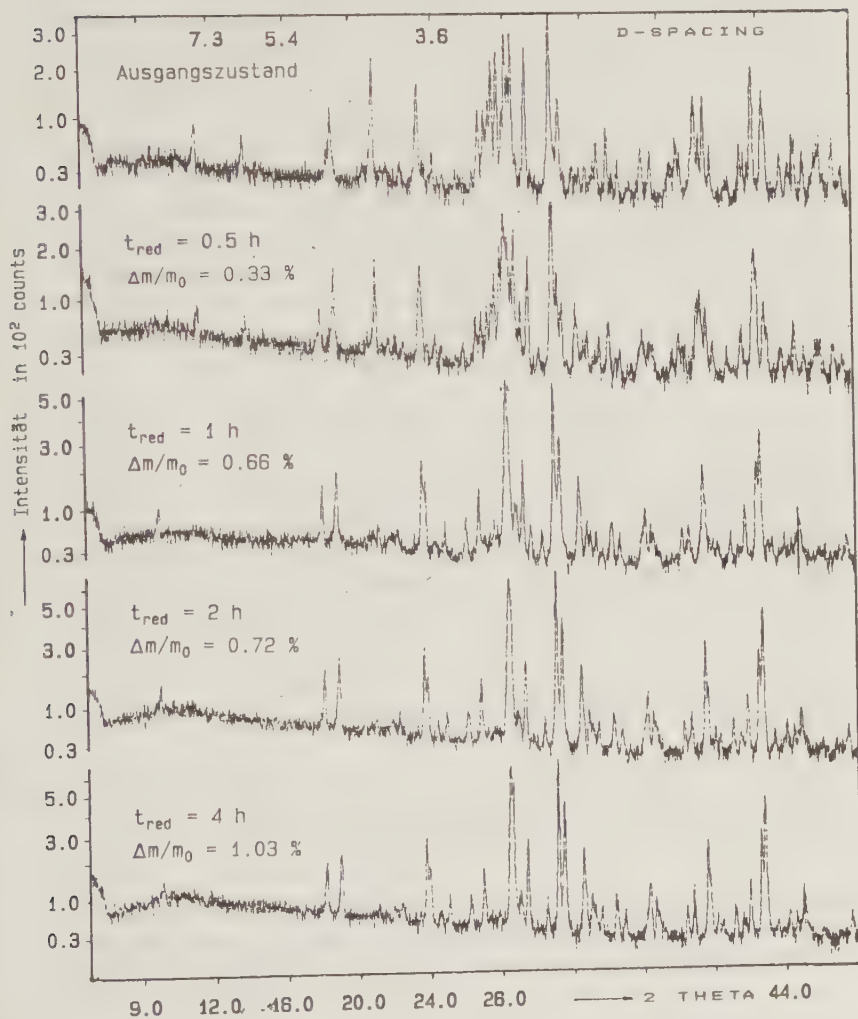
Für die XRD-Messungen wurden keramische Scheiben der Zusammensetzung $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ präpariert. Nach dem Sintern in Luft (1280°C , 2 h) hatten die Proben eine Dichte von $>97\%$ der theoretischen Dichte. Vorversuche hatten gezeigt, daß die Sauerstoffabgabe bei Pulvern wesentlich schneller vonstatten geht als bei dichten keramischen Scheiben. Die Sinterkörper wurden deshalb im Mörser pulverisiert.

Anschließend wurden die Pulverproben im Platintiegel bei 1000°C getempert. Der Rohrofen wurde dabei mit Formiergas ($80\text{ N}_2/20\text{ H}_2$) gespült. Der Sauerstoffpartialdruck des aus dem Ofen austretenden Gases wurde mit Hilfe eines "endomess"-Geräts, bei dem sich eine ZrO_2 -Sonde in einer separaten Meßzelle ($T = 730^\circ\text{C}$) befindet, zu $10^{-22} \dots 10^{-23}$ bar bestimmt. In geeigneten Zeitabständen wurden die Proben mit 10 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen. Für die Untersuchung im Diffraktometer wurde jeweils eine kleine Menge entnommen. Durch die verschieden langen Reduktionszeiten wurden Proben mit unterschiedlichem Reduktionsgrad erhalten.

Die Röntgenuntersuchungen wurden an einem moving-sample-Guinier-Diffraktometer [75] mit ortsauflösendem Detektor durchgeführt. Als Strahlung wurde $\text{Cu K}\alpha_1$ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 154.0510\text{ pm}$ verwendet (Monochromator: Ge (111) -Kristall im Primärstrahl). Die Gonoimetergeschwindigkeit war in den meisten Fällen $2\theta = 10^\circ/\text{min}$. Der absolute Meßfehler ist besonders bei kleinen 2θ -Winkeln nicht größer als einige Tausendstel Grad.

Fig. 5.1 zeigt die XRD-Spektren der Pulverproben in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer. Mit zunehmender Reduktionszeit, d.h. größer werdender Sauerstoffleerstellenkonzentration verändert sich das Diffraktogramm in charakteristischer Weise. Einige Linien verschwinden, besonders der Cluster im Bereich

Fig. 5.1 XRD-Spektren von unterschiedlich läng reduzierten B_6T_{17} -Pulverproben



$T_{red} = 1000^\circ\text{C}$

$2\theta = 28^\circ \dots 32^\circ$ wird linienärmer. Manche Linien entstehen neu (z.B. $2\theta \approx 24^\circ$). Die Veränderungen gehen sehr schnell vor sich. Nach ca. 1 h Reduktionszeit finden keine Änderungen der Peaklagen mehr statt, nur die Ausbildung der Linien wird noch etwas deutlicher. Nach vier Stunden Reduktion ist ein (vorläufiger) Endzustand erreicht. Das XRD-Spektrum der Reduktionszeit 0.5 h stellt eine Überlagerung der Spektren des Ausgangszustandes und der Reduktionszeit 1 h dar. Dies ist verständlich, wenn man die breite Partikelgrößenverteilung des im Mörser gemahlene Pulvers (nach Messung im Lasergranulometer sind sowohl Teilchen $<1 \mu\text{m}$ als auch $>200 \mu\text{m}$ vorhanden) im Zusammenhang mit der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ sieht. Nach 0.5 h sind die kleinen Partikeln bereits reduziert, während bei den großen Partikeln nur eine dünne Randschicht den Gleichgewichtswert der Sauerstoffleerstellenkonzentration erreicht hat.

Die Peaks von reduziertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ sind sehr scharf. Das Spektrum ist im Vergleich zum oxidierten Ausgangszustand etwas linienärmer geworden. Einige Linien stimmen mit der von JONKER und KWESTROO [76] beschriebenen Phase $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ überein. NEGAS et al. [25] zeigten jedoch, daß $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ein Gemisch mehrerer Phasen ist, das hauptsächlich $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ enthält. Das XRD-Spektrum von $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enthält die stärksten Linien von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und einige Linien von $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ und BaTiO_3 . Die Ähnlichkeit dieses Spektrums mit dem von reduziertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ ist daher nicht verwunderlich.

Da die gemessenen Peaks dieser Phase nicht mit einem in der JCPDS-Kartei enthaltenen Spektrum in Übereinstimmung gebracht werden konnten, wurde versucht, die Reflexe des "Endzustandes" ($t_{\text{red}} = 4 \text{ h}$) zu indizieren. Dazu wurde der wichtige Bereich kleiner Winkel mit sehr geringer Goniometergeschwindigkeit ($0.01^\circ/\text{min}$) gefahren. So konnten auch Peaks sehr geringer Intensität erfaßt werden. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte mit Hilfe verschiedener Rechnerprogramme nach folgendem Schema:

1. Peaklagen und -intensitäten werden in einem peak-search-Programm erfaßt (Tab 5.1).
2. Mit diesen Daten werden von einem Programm nach VISSER [77] vier Vorschläge für eine Elementarzelle errechnet. Das Programm verwendet für die erste Berechnung die zwanzig ersten Peaks und führt dann in mehreren Läufen eine Verfeinerung der berechneten Elementarzelle durch, wobei zwanzig weitere Peaks berücksichtigt werden.
3. Ausgehend von der wahrscheinlichsten der vier Möglichkeiten (Kriterium ist dabei die "figure of merit") wird die Elementarzelle durch ein least-squares-fit-unit-cell-refinement-Programm ("apple"), das bis zu 200 Reflexe verarbeiten kann, weiter verfeinert.

hkl	NO	2THETA	D	INTEG.I (%)	INTEG.I	MAX.I	FWHM
200	1	9.062	9.7504	81.3	203091.	12101.	0.138
101	2	9.444	9.3568	11.8	29531.	1760.	0.138
020	3	10.958	8.0673	14.3	35618.	2122.	0.133
?	4	11.408	7.7498	1.6	4073.	243.	0.136
111	5	11.915	7.4210	4.0	9915.	1103.	0.116
220	6	14.139	6.2584	1.3	3183.	302.	0.232
310	7	14.712	6.0161	1.4	3531.	403.	0.164
?	8	15.451	5.7300	3.1	7798.	822.	0.174
311	9	16.215	5.4614	5.3	13332.	1512.	0.124
130	10	17.013	5.2072	2.8	7054.	787.	0.172
400	11	18.161	4.8806	76.2	190151.	21576.	0.129
131	12	18.983	4.6710	100.0	249652.	27620.	0.140
122	13	20.910	4.2447	6.0	14859.	569.	0.523
202	14	21.106	4.2056	8.0	19983.	1649.	0.126
040	15	21.969	4.0424	6.7	16777.	1423.	0.213
421	16	22.030	4.0314	5.5	13664.	1609.	0.170
?	17	22.180	4.0044	6.3	15827.	855.	0.370
331	18	22.404	3.9649	8.3	20599.	1747.	0.127
510	19	23.395	3.7992	0.5	1246.	169.	0.086
240	20	23.790	3.7370	10.9	27141.	2557.	0.100
302	21	23.960	3.7108	0.0	0.	1421.	0.000

Tab. 5.1 Ergebnisse des peak-search-Programms; Indizierung der gefundenen Reflexe
 Probe: B_6T_{17} reduziert bei 1000°C ; $t_{\text{red}} = 4 \text{ h}$
 Gewichtsverlust: 1.03 %

Der Indizierungsversuch erbrachte eine monokline Elementarzelle mit den in Tab 5.2 angegebenen Gitterparametern. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von B_6T_{17} im oxidierten Ausgangszustand angegeben.

	B ₆ T ₁₇ red	B ₆ T ₁₇ ox (a)	B ₆ T ₁₇ ox (b)
a	1.0015	0.9890	0.9883
b	1.61735	1.7117	1.7080
c	1.9740	1.8933	1.892
β	97.806°	98.7°	98.7°
V	3.167 nm ³		3.156 nm ³

Tab. 5.2 Gitterparameter von reduziertem und oxidiertem
B₆T₁₇ in nm ((a) nach [25], (b) nach [29])

Die zu den Peaks gehörigen (hkl) sind in Tab. 5.1 eingetragen. Das Spektrum enthält zwei Linien, die nicht der berechneten Elementarzelle zugeordnet werden konnten. Bei $2\theta = 11.408^\circ$ könnte es sich um den (120)-Reflex von B₆T₁₇ handeln; $2\theta = 15.451^\circ$ konnte nicht identifiziert werden. Die gefundenen Indices befolgen eine der beiden Auslöschungsregeln:

$$\begin{array}{ll} \text{hkl:} & h + l = 2n \\ \text{h0l:} & l = 2n \\ \text{0k0:} & k = 2n \end{array} \quad \text{Raumgruppe } B2/b$$

$$\begin{array}{ll} \text{hkl:} & h + k = 2n \\ \text{h0l:} & k = 2n \\ \text{00l:} & (l = 2n) \end{array} \quad \text{Raumgruppe } C2/c$$

Eine eindeutige Entscheidung, welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, kann mit Hilfe der vorliegenden Daten nicht getroffen werden. Da nicht alle Peaks des Spektrums eindeutig indiziert werden konnten, ist die Berechnung der Elementarzelle mit Unsicherheit behaftet. Das hier dargestellte Ergebnis ist der wahrscheinlichste Fall unter mehreren Lösungen.

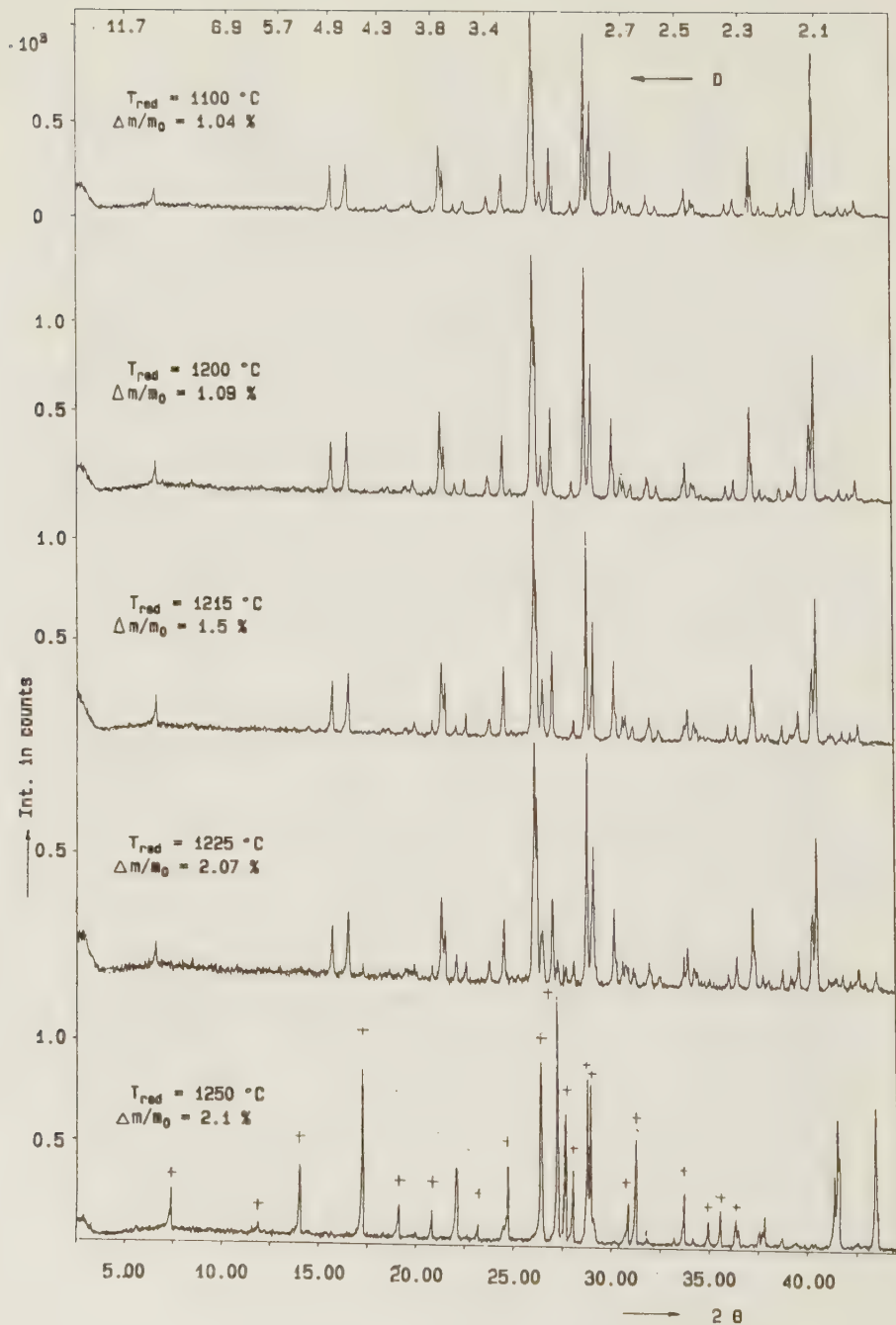
Die Untersuchungen zeigen, daß sich das Kristallgitter von B₆T₁₇ zumindest bis zu einer Sauerstoffabgabe von 3.5 at% nicht stark verändert. Die Parameter der Elementarzelle (a,b,c, β , nicht aber V !) ändern sich zwar etwas, das Kristallsystem bleibt jedoch monoklin, die Raumgruppe ist wahrscheinlich dieselbe wie im unreduzierten Zustand (C2/c). Die Umwandlung geht offenbar schlagartig vor sich, wenn eine be-

stimmte Sauerstoffleerstellenkonzentration erreicht ist. Aus Fig 5.1 kann man abschätzen, daß dieser Punkt unter 2.3 at% Sauerstoffabgabe liegt. Eine weitere Sauerstoffabgabe hatte unter den gewählten Bedingungen ($T = 1000^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ bar) keine weitere Änderung des Phasenbestandes zur Folge.

Bei höheren Temperaturen kann B_6T_{17} mehr Sauerstoff abgeben als 3.5 at%. Es stellt sich die Frage, ob das oben beschriebene Gitter (es wird im folgenden "B" genannt) auch im Bereich höherer Sauerstoffleerstellenkonzentrationen noch stabil ist oder ob die durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen verursachte Gitterverzerrung durch eine weitere Phasenumwandlung abgebaut wird. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden Pulverproben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1100° und 1250°C jeweils 20 h im Formiergasstrom reduziert. Vorversuche hatten gezeigt, daß diese Reduktionszeit ausreichte, um den von der Temperatur abhängigen maximalen Gewichtsverlust zu erreichen. Von jeder Probe wurde ein Diffraktogramm aufgenommen (Fig. 5.2) und der relative Gewichtsverlust ermittelt.

Die Peaklagen bei $T_{\text{red}} = 1100^{\circ}\text{C}$ sind identisch mit denen einer bei 1000°C reduzierten Probe (Fig. 5.1). Bei Steigerung der Reduktionstemperatur ändert sich das Diffraktogramm praktisch nicht. Bei $T_{\text{red}} = 1225^{\circ}\text{C}$ deutet sich die Entstehung neuer Peaks leicht an (z.B. bei $2\theta = 19^{\circ}$ oder 24°), insgesamt aber ist das Spektrum gegenüber dem Ausgangszustand kaum verändert. Bei $T_{\text{red}} = 1250^{\circ}\text{C}$ dagegen liegt ein vollständig verändertes Spektrum vor. Parallel zur Veränderung der Röntgenlinien verliert die Probe an Gewicht. Dabei ist das überraschende Ergebnis festzuhalten, daß im Bereich zwischen 1000° und 1200°C der Gewichtsverlust fast nicht von der Reduktionstemperatur abhängt.

Das Spektrum der neuen Phase (im folgenden "C" genannt) ist ebenso wie das der Phase "B" nicht in der JCPDS-Kartei verzeichnet. Deshalb wurde auch hier ein Indizierungsversuch unternommen. Experimentelles Vorgehen und Auswertung erfolg-



ten wie im Fall der Phase "B". Zusätzlich wurde hier nach der Indizierung aller Peaks eine weitere Verfeinerung der berechneten Elementarzelle vorgenommen, bei der nur die Peaks herangezogen wurden, die eindeutig der angenommenen Elementarzelle zuzuordnen waren (in Fig. 5.2 durch + gekennzeichnet). Die so ermittelten Konstanten des monoklinen Gitters sind:

a = 1.501950	$\pm 1.12 \cdot 10^{-4}$
b = 0.395026	$\pm 2.87 \cdot 10^{-5}$
c = 0.909018	$\pm 6.21 \cdot 10^{-5}$
$\beta = 98.06631^\circ$	$\pm 6.78 \cdot 10^{-3}$
V = 0.53399 nm ³	$\pm 4.82 \cdot 10^{-5}$

Tab. 5.3 Gitterparameter der Elementarzelle von stark reduziertem BaTi₁₇ (Phase "C")

Fünf der indizierten Peaks wurden vom Programm zurückgewiesen, da der Unterschied zwischen berechnetem und beobachtetem D-Wert zu groß ist (in Tab. 5.4 gekennzeichnet durch "R"). Es handelt sich dabei meist um Doppelpeaks, die vom peak-search-Programm nicht aufgelöst werden können. Der so gefundene "Mittelwert" weicht von den beiden Peaks so weit ab, daß die Peaklage nicht mehr akzeptiert wird.

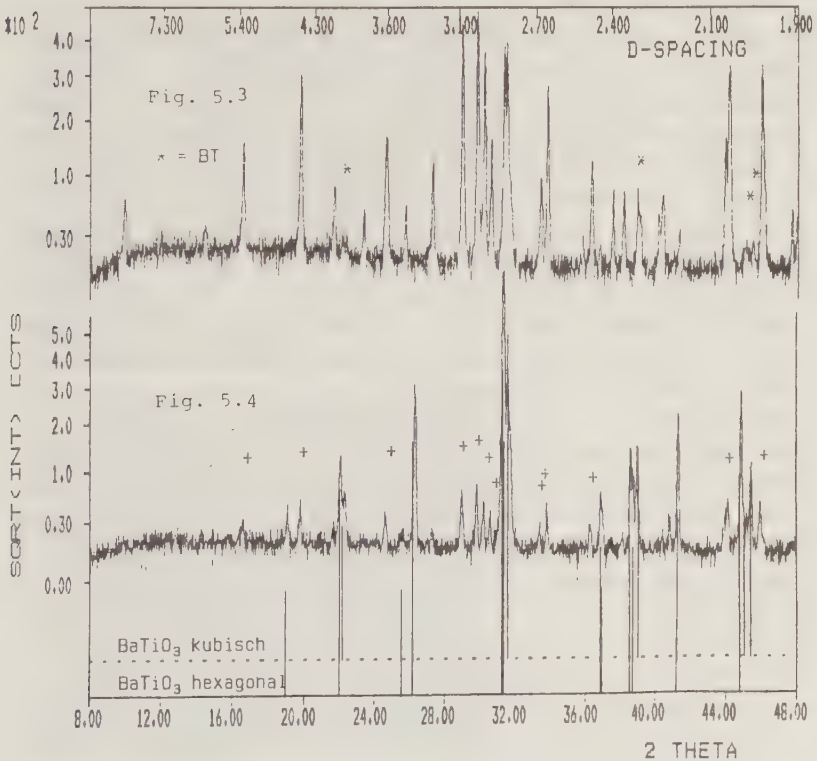
Das gemessene Spektrum enthält mehr Linien als nach der Berechnung auftreten dürften. Einige Peaks können auf das Vorhandensein von BaTiO₃ in der Probe zurückgeführt werden. Andere Peaks werden möglicherweise von einer Ti-reicheren Phase verursacht. Eine Zuordnung ist wegen ihrer geringen Zahl und Intensität nicht möglich. Sicher ist aber, daß es sich dabei nicht um TiO₂ oder Ba₄Ti₁₃O₃₀ handelt. Die Indizierung des Diffraktogramms ergab keine typische Auslöschungsregel, wenngleich (200), (400), (600) usw. fehlen. Diese Auslöschungen sind nicht typisch für eine bestimmte Symmetriegruppe. Für Phase "C" kommen also nur Raumgruppen in Frage, die keine Auslöschungsregel fordern, also P2, Pm und P2/m. Das Gitter ist monoklin und gehört zum Bravaistyp C.

N	H	K	L	D CALC	D OBS (*** REFERS TO FIXED, R TO REJECTED)	2-THETA CALC	2-THETA OBS	2-THETA DIFF
1	0	0	1	9.00024	9.00186	9.819	9.817	0.002
2	2	0	0	7.43545		11.892		
3	2	0	1	6.17340	6.16812	14.335	14.347	-0.012
4	2	0	1	5.37398	5.37509	16.481	16.478	0.003
5	0	0	2	4.50012	4.49981	19.711	19.712	-0.001
6	-2	0	2	4.11412	4.11333	21.581	21.586	-0.004
7	1	1	0	3.81786	3.81719	23.279	23.283	-0.004
8	4	0	0	3.71773		23.915		
9	2	0	2	3.63085		24.496		
10	-4	0	1 R	3.62003	3.62406	24.570	24.542	0.028
11	-1	1	1	3.56113		24.983		
12	1	1	1	3.47006	3.46989	25.650	25.651	-0.001
13	4	0	1	3.27766	3.27813	27.183	27.180	0.004
14	3	1	0	3.08929	3.08968	28.876	28.872	0.004
15	-4	0	2	3.08670		28.901		
16	-3	1	1	3.00372	3.00358	29.717	29.719	-0.002
17	0	0	3	3.00008		29.754		
18	-1	1	2	2.96445	2.96484	30.120	30.116	0.004
19	-2	0	3	2.92838	2.92814	30.500	30.503	-0.003
20	1	1	2	2.86089	2.86100	31.238	31.237	0.001
21	3	1	1	2.84651	2.84633	31.399	31.402	-0.002
22	4	0	2	2.68699	2.68689	33.316	33.318	-0.001
23	-3	1	2	2.65765		33.695		
24	-2	0	3 R	2.65584	2.65659	33.719	33.709	0.010
25	-4	0	3	2.51343	2.51298	35.692	35.698	-0.007
26	-6	0	1	2.48028	2.48087	36.185	36.176	0.009
27	6	0	0	2.47848		36.212		
28	3	1	2	2.44894	2.44914	36.664	36.661	0.003
29	-1	1	3	2.40132	2.40127	37.418	37.419	-0.001
30	5	1	0	2.37602		37.832		
31	-5	1	1	2.36364	2.36400	38.037	38.032	0.006
32	1	1	3	2.31869	2.31804	38.804	38.816	-0.011
33	-6	0	2	2.31243		38.913		
34	6	0	1	2.30807		38.990		
35	-3	1	3	2.25294		39.984		
36	0	0	4	2.25006	2.25080	40.037	40.024	0.014
37	-2	0	4 R	2.24262	2.24091	40.176	40.208	-0.032
38	5	1	1	2.23628	2.23608	40.295	40.299	-0.004
39	-5	1	2	2.20570		40.878		
40	4	0	3	2.18940	2.18942	41.196	41.196	0.000
41	2	0	4	2.07443		43.593		
42	3	1	3	2.06391	2.06385	43.827	43.828	-0.001
43	-6	0	3	2.05780		43.963		
44	-4	0	4 R	2.05706	2.05637	43.980	43.996	-0.016
45	6	0	2	2.05268	2.05220	44.079	44.090	-0.011
46	5	1	2	2.01015		45.062		
47	0	2	0	1.97513	1.97497	45.904	45.910	-0.004
48	-5	1	3	1.97340		45.949		
49	-1	1	4	1.93974	1.97009	46.039	46.030	0.008
50	0	2	1 R	1.92922	1.92516	47.067	47.169	-0.105

Tab. 5.4 Vergleich von beobachteten (D_{OBS}) und berechneten (D_{CALC}) Peaks von stark reduzierten B_{6T17} (Phase "c")

Die Indizierung der Phase "C" lieferte sehr gute Ergebnisse. Die gemessenen Peaks konnten fast alle identifiziert und indiziert werden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten kann als gesichert angesehen werden; eine genaue Strukturaufklärung ist mit den Pulverdaten nicht möglich.

In Bariumtitanatkeramik mit 20 % TiO_2 -Überschuß, die bei 1320°C 5 h im Formiergasstrom gesintert wurde, sind die Reflexe der Phase "C" ebenfalls erkennbar (Fig. 5.3). Als Referenzprobe (Fig. 5.4) diente "reines" $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, das unter denselben Bedingungen reduziert wurde. Diese Probe enthält als Zweitphase BaTiO_3 , dessen Linien mit * gekennzeichnet sind.



XRD-Spektren von reduzierend gesintertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (Fig. 5.3) und reduzierend gesintertem BaTiO_3 mit 20% TiO_2 -Überschuß

5.2.2 Gefügeuntersuchungen

An B_6T_{17} -Proben, die an Luft dichtgesintert und anschließend bei verschiedenen Temperaturen im Formiergasstrom reduziert wurden, lassen sich charakteristische Gefügeformen erkennen.

$T_{red} \approx 1000^\circ C$

Das Gefüge von Proben, die bei Temperaturen um $1000^\circ C$ reduziert wurden, ist gegenüber dem Ausgangsgefüge der oxidierten Keramik nicht verändert. Die Korngröße liegt im Bereich $1...6 \mu m$, andere Phasen als B_6T_{17} sind im Schliffbild nicht erkennbar (Fig. 5.5). Nach sehr kurzer Reduktionszeit (z.B. 0.5 h) sieht man eine vom Probeninneren zum Probenrand zunehmend dunkle Blaufärbung, die auf einen Gradienten der Sauerstoffleerstellenkonzentration hinweist. Nach sehr langer Reduktionszeit (z.B. 96 h) ist der Querschnitt der Probe homogen blauschwarz gefärbt. Am Probenrand existiert ein Bereich, der grobkörniger ist (mittlere Korngröße ca. $10 \mu m$) als das Probeninnere. Einzelne dieser großen Körner, die im Mikroskop dunkler abgebildet werden als die nichtrekristallisierten Körner, befinden sich auch in der feinkörnigen Matrix, wobei ihre Zahl zur Probenmitte hin abnimmt. Messungen des elektrischen Widerstandes lassen darauf schließen, daß die Zahl der freien Ladungsträger am Probenrand größer ist als im Inneren. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist also auch nach 96 h Reduktion noch nicht homogen. Diese Annahme wurde durch XRD-Untersuchungen an Teilen, die aus dem Probenkern bzw. -rand herauspräpariert wurden, bestätigt. Beide Spektren enthalten sowohl Linien des Ausgangszustandes als auch der Phase "B". Ein Vergleich der Intensitäten der Peaks zeigt jedoch, daß der Probenrand mehr "B" enthält als das Innere. Da nicht sichergestellt ist, daß bei der Probenentnahme beide Bereiche vollständig voneinander getrennt werden konnten, kann vorläufig nicht entschieden werden, ob eine strenge Korrelation zwischen der Phasenumwandlung zu "B" und dem Kornwachstum besteht.

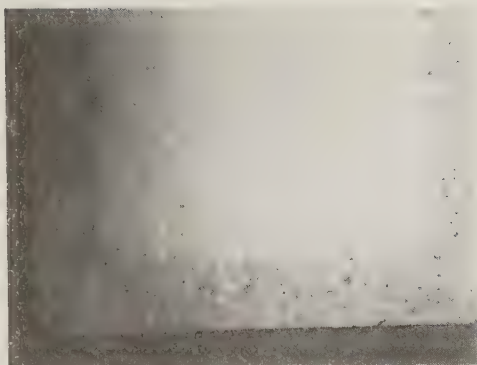


Fig. 5.5

1270°/5 h Luft

1000⁰/96 h FG

geätzt 3 min
HF/HNO₃

 HF/HNO_3

Probenrand

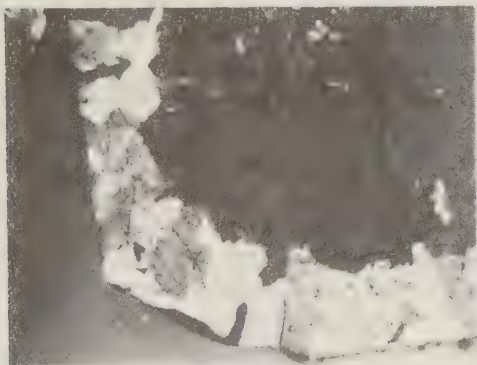


Fig. 5.6

1250°/2 h Luft

1250⁰/16 h FG

ungeätzt

Probenrand



Fig. 5.7

1250⁰/11 h FG

ungeätzt

Gefügebilder reduzierter B₆T₁₇-Keramik
Reduktion in Formiergas 80/20 (FG)
Aufnahmen im Interferenzkontrast

100 μ m

T_{red} ~ 1200°C

Bei Proben, die bei 1200°C reduziert wurden, beobachtet man stengelförmige, von der Probenoberfläche ins feinkörnige Probeninnere wachsende, Kristallite mit einer Länge von mehreren 100 µm. Diese Kristallite zeigen bei "Dunkel"-Stellung des WOLLASTON-Prismas im Interferenzkontrastmikroskop einen schwachen Farbeffekt.

T_{red} > 1250°C

Beträgt die Reduktionstemperatur 1250°C oder mehr, kann ein weiterer Gefügebestandteil auftreten. Es handelt sich dabei um große (100...200 µm) Körner, die im Interferenzkontrastmikroskop in rötlich-gelben Farben erscheinen. Dieser Effekt ist sowohl an der Sinterhaut als auch an polierten Querschliffen zu beobachten. Diese Phase umgibt die Probe wie ein Saum (Fig. 5.6), das Probeninnere ist feinkörnig. Untersuchungen mit der Mikrosonde ergaben, daß der rekristallisierte Bereich und das feinkörnige Ausgangsgefüge dasselbe Ba:Ti-Verhältnis haben; die Randphase hat also die Zusammensetzung Ba₆Ti₁₇O_{40-x}. Proben, die ohne vorhergehende oxidierende Sinterung im Formiergasstrom bei T > 1250°C gesintert wurden, bestehen durchgehend aus dieser Phase (Fig. 5.7). Das XRD-Diagramm ist identisch mit dem der Phase "C".

Im Gegensatz zu oxidierten Proben enthalten reduzierte Proben oft eine im REM-Bild hellere Phase, deren Zusammensetzung mit WDX zu BaTiO₃ bestimmt wurde. Durch Ätzen mit 1 %iger HF konnten in größeren Bereichen dieser Phase, die sich bevorzugt an Korngrenzen und in Zwickeln findet, Zwillingslinien und Domänenstrukturen sichtbar gemacht werden. Es handelt sich also um Perowskit. Die Herkunft dieser Phase konnte nicht geklärt werden. Sie könnte einerseits aus Ungenauigkeiten bei der Einwaage stammen, andererseits wäre eine Zersetzung von Ba₆Ti₁₇ in BaTiO₃ und eine Ti-reichere Phase denkbar. Eine solche Phase konnte in diesen Proben allerdings nicht nachgewiesen werden. Alle stark reduzierten Proben sind mit Sprüngen und Rissen durchsetzt. Ihre mechanische Festigkeit ist gering.

Proben, die nach der reduzierenden Sinterung mit dem gleichen Temperaturprogramm an Luft reoxidiert wurden, zeigen im Interferenzkontrast keinen Farbeffekt mehr, das Gefüge ist wieder feinkörnig. Der beim Reduzieren entstandene Gewichtsverlust ist reversibel. Diese Messung ist allerdings etwas problematisch, da aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit (Poren und Risse !) leicht Teile der Probe verlorengehen konnten, was zu irreversiblen Gewichtsverlust führte. Nach der Reoxidation entspricht das Diffraktogramm dem von oxidiertem B_6T_{17} .

Die Phase "C", die röntgenographisch in reduzierend gesintertem BT+T nachgewiesen worden war, ist auch in den Schliffbildern erkennbar. Sie ist durch ihre charakteristische Farbgebung im Interferenzkontrast von der Matrix zu unterscheiden. Ihre Morphologie entspricht der des B_6T_{17} in oxidiertem Zustand (Kap. 3.2.2.1), d.h. sie ist je nach Größe der Perowskitkörner dendritisch oder in Zwickeln zusammengedrängt.

Die oben gegebene Beschreibung zeigt, daß B_6T_{17} in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad in verschiedenen, auch im Gefüge unterscheidbaren, Phasen vorliegt. Dieser Einfluß der Sauerstoffleerstellenkonzentration auf den Phasenbestand soll an einer Probe diskutiert werden, die einen großen Sauerstoffgradienten enthält.

Ein bei 1280°C 2 h an Luft gesinterter B_6T_{17} -Zylinder (Dichte > 97%) wurde bei 1300°C 12 h im Formiergasstrom reduziert. In einem Querschliff dieses durchgehend schwarz gefärbten Zylinders lassen sich lichtmikroskopisch drei Bereiche unterscheiden (Fig. 5.8):

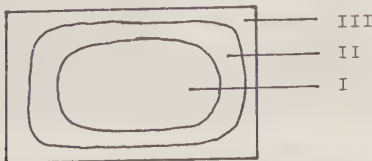


Fig. 5.8

- I. Feinkörniges (ca. 2...5µm) Ausgangsgefüge mit eingelagerten plattenförmigen Kristalliten (Länge 50 µm)
- II. Körner mit einer Größe bis 100 µm; Im Übergangsbereich I --> II starke Anreicherungen von Poren.
- III. Körner in der Größenordnung 30...80 µm; im Interferenzkontrast farbig; dieser Bereich ist vom Probeninneren abgeplatzt und stark mit Sprüngen durchsetzt.

Aus jedem Bereich wurde eine Probe herauspräpariert und röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Ergebnisse der Mikrosonden- und XRD-Messungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Bereich I (Fig. 5.9) hat das XRD-Spektrum von oxidiertem B_6Ti_{17} . Anteile der Phase "B" sind nicht erkennbar. Das Ba:Ti-Verhältnis sowohl der feinkörnigen Matrix als auch der großen Kristallite ist das von B_6Ti_{17} . In beiden Phasen ist der Sauerstoffverlust mit der Mikrosonde nicht meßbar.
- Bereich II (Fig. 5.10) entspricht röntgenographisch der Phase "B". Die Körner haben eine etwas veränderte Morphologie gegenüber den großen Körnern in Bereich I. Die $BaTiO_3$ -Phase liegt hier in streifiger Form innerhalb oder in globularer Form zwischen den großen Körnern vor.
- Bereich III (Fig. 5.11) enthält drei Phasen:
 - 1. Phase "C" mit einem Ba:Ti-Verhältnis von 6:17; die Zusammensetzung entspricht $Ba_6Ti_{17}O_{40-x}$ mit $x = 2.5 \dots$
3. Verglichen mit dem Ausgangszustand hat diese Phase also einen um 6.25 ... 7.5 % niedrigeren Sauerstoffgehalt. Dieser Wert stimmt gut mit der Aussage von Kap. 5.2.1 überein, wo der Gewichtsverlust der Phase "C" im Vergleich zum Ausgangszustand mit ca. 2 % entsprechend ca. 7 At% Sauerstoffdefizit bestimmt wurde.
 - 2. $BaTiO_3$, das Sauerstoffdefizit ist nicht meßbar;
 - 3. eine Ti-reiche Phase, die ca. 20...40 µm dick an der Probenoberfläche vorliegt. Ihre Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $BaTi_{8.2}O_{16.4}$.



Fig. 5.9

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40-x}$

Perowskit



Fig. 5.10

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40-x}$

Perowskit

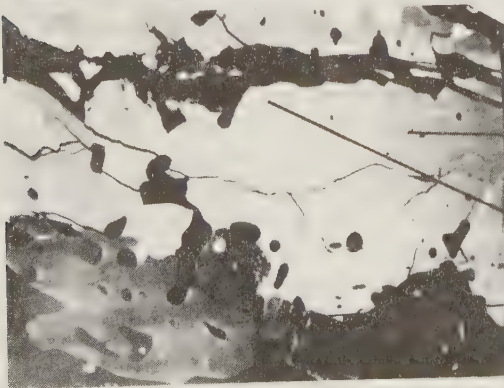


Fig. 5.11

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40-x}$

$x=2.5 \dots 3$

Perowskit

Ti-reiche Phase

Gefügebilder nachreduzierter B_6T_{17} -Keramik; ungeätzt

— 20 μm

5.2.3 Zusammenfassung

Bei relativ niedrigen Reduktionstemperaturen (ca. 1000°C) bilden sich in $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ Sauerstoffleerstellen ohne eine merkliche Veränderung des Kristallgitters. Bei einer Sauerstoffleerstellenkonzentration von ca. 1 At% beginnt die Umwandlung des Kristallgitters in ein Gitter mit etwas veränderten Parametern ("B"). Möglicherweise handelt es sich dabei um eine displazive Transformation, bei der die durch die Leerstellenbildung entstandenen Spannungen durch eine leichte Umordnung der Gitterbausteine abgebaut werden. Das in $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}$ -Keramik beobachtete Kornwachstum kann nicht eindeutig auf diese Phasenumwandlungen zurückgeführt werden. Es zeichnet sich aber ab, daß die Reduktion das Kornwachstum fördert. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit über die Korngrenze. Diese kann somit leichter wandern.

Bei höherer Reduktionstemperatur bilden sich große ($100\text{ }\mu\text{m}$) Kristallite, die aus Phase "B" bestehen. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen nimmt bei Temperaturerhöhung nur leicht zu. Im Bereich $1000^{\circ}\dots 1200^{\circ}\text{C}$ steigt sie von ca. 3.5 auf ca. 3.8 At%. erst bei Temperaturen oberhalb 1220°C erhöht sich dieser Wert auf mehr als das Doppelte. Damit verbunden ist eine weitere Phasenumwandlung. Es bildet sich Phase "C", deren Ba:Ti-Verhältnis weiterhin 6:17 ist, die jedoch einen um ca. 7 % verringerten Sauerstoffgehalt hat. Die Gitterkonstanten dieser Phase sind im Vergleich zum Ausgangszustand deutlich verändert.

Die Zahl der Sauerstoff-"Leerstellen" ist in Phase "C" wahrscheinlich geringer als dem gemessenen Sauerstoffdefizit entspricht. Es ist daher anzunehmen, daß diese Phase im stöchiometrischen Fall Ti_2O_3 und somit weniger Sauerstoff enthält. ESR-Messungen an diesem Material erbrachten allerdings nicht das erwartete Ti^{3+} -Signal. Möglicherweise liegt dies daran, daß das Elektron schlecht lokalisiert ist.

Die Phasenumwandlungen finden in Pulvern nach wesentlich kürzerer Reduktionszeit statt als in vorher an Luft dichtgesinterten Scheiben. Wegen der kürzeren Diffusionswege für die Sauerstoffionen geht die Reduktion in Pulvern schneller vor sich. Das entscheidende Kriterium für die Phasenumwandlungen ist also die Sauerstoffleerstellenkonzentration. Dafür sprechen auch die an der Gradientenprobe gewonnenen Erkenntnisse. In den Bereichen, in denen die Konzentration der Sauerstoffleerstellen nicht hoch genug ist, finden trotz der hohen Temperatur noch keine Phasenumwandlungen statt. Umgekehrt reicht zumindest bei der Umwandlung "B" --> "C" das Vorhandensein einer hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration noch nicht aus, um die Phasenumwandlung auszulösen. Wie der Verlauf des Gewichtsverlustes und der Diffraktogramme mit steigender Temperatur zeigt (Fig. 5.2) ist zusätzlich eine thermische Aktivierung notwendig.

Die bei der Reduktion stattfindenden Umwandlungen sind reversibel. Bei einer Reoxidation an Luft entsteht wieder der helle, nichtleitende Ausgangszustand mit dem XRD-Spektrum von oxidiertem B_6T_{17} . Bei der Phasenumwandlung "C" --> Ausgangszustand ("B" sollte dabei als Zwischenprodukt auftreten) findet eine Kornverkleinerung statt. Da in jedem "C"-Korn durchschnittlich mehrere Keime zur Bildung der neuen Phase zur Verfügung stehen, entsteht ein feinkörniges Gefüge. Reoxidierte Proben enthalten viele Poren und Risse.

Wird BT+T in stark reduzierender Atmosphäre gesintert, bildet sich als Zweitphase "C". Wird die Probe anschließend zur Einstellung bestimmter elektrischer Eigenschaften reoxidiert, ist mit der Bildung von Mikrorissen zu rechnen, die auf den mit der Phasenumwandlung der Sekundärphase verbundenen Volumensprung zurückzuführen ist. Damit nimmt die Festigkeit der Probe und die Resistenz gegenüber thermischer Belastung ab.

5.3 Sauerstoffdiffusion und -leerstellenkonzentration

5.3.1 Experimentelles

Zur Untersuchung der Sauerstoffleerstellenkonzentration und der Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion wurden Untersuchungen an Proben mit verschiedenen Ba:Ti-Verhältnissen vorgenommen. Der Sauerstoffverlust beim Übergang von oxidierender zu reduzierender Atmosphäre wurde durch die Messung des Gewichtsverlustes bestimmt, ein bei anderen Materialien bereits erfolgreich angewandtes Verfahren [78,79].

5.3.1.1 Probenmaterial

Nach der in Kap. 3.1 beschriebenen MO-Methode wurden Proben einer Mischungsreihe zwischen BaTiO_3 und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ hergestellt. Das bedeutet eine Variation des Ba:Ti-Verhältnisses von 1:1.01 bis 1:2.83. Die Scheiben enthielten somit theoretisch zwischen 0.9 und 100 Gew% B_6T_{17} . Proben mit einem Ba:Ti-Verhältnis zwischen 1:1.01 und 1:2.5 wurden 10 h bei 1300°C , alle anderen Proben 5 h bei 1270°C gesintert. Alle Proben wurden anschließend 10 h bei 1000°C an Luft getempert, um eine ähnliche thermische Vorgeschichte zu erzielen. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug jeweils 5 K/min. Die so hergestellten keramischen Scheiben (Durchmesser: ca. 12 mm, Dicke: ca. 1 mm) hatten eine Dichte von mindestens 97% der theoretischen Dichte. Die Gefügebildung ist von der Zusammensetzung abhängig. Auf der BT-reichen Seite der Mischungsreihe sind globulare B_6T_{17} -Körner in eine feinkörnige Matrix (Korngröße ca. 1 μm) eingebettet. Auf der B_6T_{17} -reichen Seite ist die Matrix ebenfalls feinkörnig, die eingebetteten Perowskitkörner haben eine bimodale Größenverteilung: Es gibt sowohl kleine (ca. 1 μm) als auch anomal gewachsene ($>20 \mu\text{m}$) Körner. Andere Phasen als BT und B_6T_{17} konnten durch Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden.

5.3.1.2 Versuchsdurchführung

In einer Probe, die bei hoher Temperatur in Luft-Atmosphäre gesintert wird, stellt sich bei der langsamen Abkühlung auf Raumtemperatur eine Gleichgewichtskonzentration der Sauerstoffleerstellen ein, die der Atmosphäre und der Temperatur, bei der die Wanderung eingefroren wird, entspricht. Wird diese Probe anschließend reduzierenden Bedingungen ausgesetzt, d.h. niedrigem Sauerstoffpartialdruck und hohen Temperaturen, wird durch die Abgabe von Sauerstoff an die Atmosphäre ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht. Dazu müssen Sauerstoffionen an die Probenoberfläche diffundieren und dort mit der Atmosphäre reagieren. Umgekehrt diffundieren Sauerstoffleerstellen von der Oberfläche in das Innere der Probe. Dieser Diffusionsvorgang ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Reduktion. Durch Messung des mit der Sauerstoffabgabe verbundenen Gewichtsverlustes W als Funktion der Reduktionszeit t können die "response function" der Gleichgewichtseinstellung $W(t)$ und daraus die Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden.

Zur Reduktion befanden sich die gewogenen oxidierten Proben in einem Rohr aus Kieselglas. Das Rohr wurde mit Formiergas (80 N_2 /20 H_2) gespült, bei einer Durchflußrate von 30 l/h. Der resultierende Sauerstoffpartialdruck betrug 10^{-22} - 10^{-23} bar. Nachdem der Sauerstoffpartialdruck bei Raumtemperatur einen konstanten Wert erreicht hatte, wurde das Rohr in einen vorgeheizten Rohrofen geschoben. Temperaturmessungen am Ort der Proben zeigten, daß innerhalb von drei Minuten nach Einschleiben des Rohres die Abweichung von der Solltemperatur maximal 50 K betrug. Nach einer bestimmten Haltezeit (= "Reduktionszeit" t_{red}) wurden die Proben durch Herausziehen des Rohres aus dem Ofen auf Raumtemperatur abgeschreckt. Versuche mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten zeigten, daß diese Bedingungen ausreichten, um zumindest auf der Ti-reichen Seite der Mischungsreihe das Sauerstoffleerstellen-gleichgewicht einzufrieren.

Nach dem Abkühlen wurden die Proben erneut gewogen. Die benutzte Waage hatte im entsprechenden Wägebereich eine Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$. Das Gewicht einer Scheibe lag durchschnittlich bei ca. 600 mg, der Gewichtsverlust variierte je nach Probenzusammensetzung und Reduktionsbedingung zwischen 0.08 und 4 mg. Der relative Meßfehler lag also, berücksichtigt man die bei der Differenzbildung auftretende Verdopplung des Meßfehlers, zwischen $\pm 2.5 \%$ und $\pm 0.05 \%$. Zusätzlich zu diesem Meßfehler gab es noch Schwankungen der Meßwerte durch Probleme wie Feuchtigkeitsadsorption an den Scheiben und Streuungen aufgrund von Schwankungen z.B. der Porosität innerhalb einer Probencharge.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

5.3.2.1 Auswertung

Bei der Reduktion stellt sich durch Reaktion mit der Atmosphäre zuerst am Rand der Probe ein Gleichgewicht ein. Durch Diffusionsprozesse setzt sich dieses Gleichgewicht mit zunehmender Reduktionszeit ins Probeninnere fort. Die in Fig. 5.12 dargestellten Konzentrationsprofile zeigen die Situation zu verschiedenen Zeiten t für den Fall der Diffusion aus einer unendlichen Platte der Dicke d bzw. der Diffusion aus einer endlichen Platte mit nicht permeabler Mantelfläche.

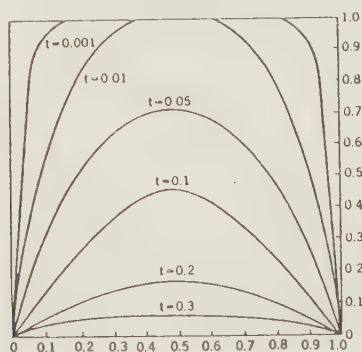


Fig. 5.12 Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten t für die Diffusion aus einer Platte heraus

Es gelten die folgenden Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c &= c_0 \quad \text{für } 0 < x < d \quad \text{bei } t = 0 \\ c &= 0 \quad \text{für } x = 0 \text{ und } x = d \quad \text{bei } t > 0 \end{aligned}$$

An den Plattenrändern soll also die Konzentration gleich 0 sein für alle Reduktionszeiten > 0 .

Aus dem zweiten FICK'schen Gesetz (für den eindimensionalen Fall)

$$(5.3) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (D = \text{Diffusionskoeffizient})$$

kann man für diese Randbedingungen eine Gleichung herleiten, die die lokale Konzentration zur Zeit t angibt [80].

(5.4)

$$c = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} \exp \left(- \left(\frac{(2n+1)\pi}{d} \right)^2 D t \right)$$

In den vorliegenden Versuchen wird allerdings nicht die Konzentration in Abhängigkeit von Ort und Zeit gemessen, sondern ein integraler Wert. Man geht deshalb auf eine mittlere Konzentration c^* über, die nur von t abhängt.

$$(5.5) \quad c^* = \frac{1}{d} \int_0^d c \, dx$$

Dadurch fällt der $\sin$ -Term in Gleichung (5.4) weg. Betrachtet man die relative Änderung der Konzentration

$$(c^* - c_f) / (c_i - c_f)$$

(mit c_i =Anfangs- und c_f =Endkonzentration), ergibt sich somit:

$$(5.6) \quad \frac{c^* - c_f}{c_i - c_f} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \left(\frac{(2n+1)\pi}{d} \right)^2 Dt \right)$$

Zur Auswertung der vorliegenden Meßergebnisse wird der Anfangswert c_i bzw. m_i als Bezugspunkt genommen:

$$\frac{c_i - c^*}{c_i - c_f} = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_f} = \frac{W(t)}{W_f}$$

mit m_i = Anfangsgewicht
 $m(t)$ = Gewicht zur Zeit t
 m_f = Gewicht für $t \rightarrow \infty$

gesetzt. Dadurch bekommt die Gl. (5.6) die Form:

$$(5.7) \quad \frac{W(t)}{W_f} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \left(\frac{(2n+1)\pi}{d} \right)^2 Dt \right)$$

Für Proben mit kugelförmiger Geometrie (Kugelradius a) gilt:

$$(5.8) \quad \frac{W(t)}{W_f} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 Dt \right)$$

Damit diese Gleichungen die Verhältnisse bei der Reduktion richtig beschreiben, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Diffusion muß der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß bei der Reduktion sein, d.h. die Reaktion an der Probenoberfläche muß schnell genug verlaufen.
- Die Probe muß frei sein von offenen Poren und Rissen, damit die in Gl. (5.7) enthaltene Plattendicke d Gültigkeit als entscheidende Diffusionslänge hat.

Gl. (5.7) enthält als im Versuch ermittelte Werte den Gewichtsverlust W und die Reduktionszeit t . Als Parameter sind der maximale Gewichtsverlust bei gegebener Atmosphäre und Tem-

stante D enthalten. Die Bestimmung von D erfolgte durch ein least-squares-fit-Verfahren:

Gl. (5.7) ist auch darstellbar als

$$(5.9) \quad W(t) = W_f f(t)$$

mit

$$f(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-\left(\frac{(2n+1)\pi}{d} \right)^2 Dt \right)$$

Die Abweichungsfunktion S ist die Summe aus den Quadraten der Differenzen zwischen den Meßwerten $W(t_i) = W_i$ und den aus der rechten Seite der Gl. (5.9) berechneten Werten. Sie soll möglichst klein werden:

$$(5.10) \quad S = \sum_{i=1}^z (W_i - W_f f_i)^2 \longrightarrow \text{Min}$$

mit z = Zahl der Meßpunkte bei einer Temperatur; $f_i = f(t_i)$

Durch Nullsetzen der partiellen Ableitung dieser Funktion nach W_f erhält man folgende Beziehung:

$$(5.11) \quad W_f = \frac{\sum W_i f_i}{\sum f_i^2}$$

Eingesetzt in Gl. (5.10) ergibt sich:

$$(5.12) \quad S = \sum W_i^2 - \frac{(\sum W_i f_i)^2}{\sum f_i^2} \longrightarrow \text{Min}$$

Die beiden Parameter könnten bestimmt werden, indem diese Gleichung durch Variation von D optimiert wird. Dieses Verfahren bringt aber mit den vorliegenden Meßwerten keine eindeutigen Ergebnisse. Dies hat zwei Gründe: 1. Die Zahl der Meßwerte ist relativ klein; 2. die Reduktion von $B_6 T_{17}$ geht

so langsam vor sich, daß auch nach einer Reduktionszeit von 96 h nur ein kleiner Teil des Gewichtsverlustes im Gleichgewichtsfall erreicht wird. Die Extrapolation ist deshalb mit großen Fehlern behaftet. Bei kleinen t sind W_f und D nicht mehr unabhängig voneinander.

Da W_f und D nicht gleichzeitig aus den gemessenen Werten ermittelt werden konnten, wurde für W_f ein Wert vorgegeben, der aus den Ergebnissen von Messungen an Proben mit verschiedenem Ba:Ti-Verhältnis extrapoliert wurde (siehe S. 109). Die Bestimmung von D erfolgte dann durch ein iteratives Verfahren, bei dem D solange variiert wurde, bis Gl. (5.12) ein Minimum erreicht hatte.

Im Versuch wird die Sauerstoffabgabe bei der Reduktion durch Messung des Gewichtsverlustes verfolgt. Im Falle des B_6T_{17} ist der relative Sauerstoffverlust $\Delta N_O/N_{O,i}$ mit dem relativen Gewichtsverlust $\Delta m/m_i$ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$(5.13) \quad \frac{\Delta N_O}{N_{O,i}} = \frac{m_{B_6T_{17}}}{40 m_O} \frac{\Delta m}{m_i} = 3.56 \frac{\Delta m}{m_i}$$

mit $m_{B_6T_{17}}$ = rel. Molekülmasse von B_6T_{17} = 2278.34
 m_O = rel. Atommasse von Sauerstoff = 16
 N_O = Zahl der Sauerstoffionen pro Einheit

Vernachlässigt man die Sauerstoffleerstellen, die schon im oxidierten Zustand vorhanden sind, gibt $\Delta N_O/N_{O,i}$ das Verhältnis der Zahl der Sauerstoffleerstellen zur Zahl der Sauerstoff-Gitterplätze an. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen pro Volumen ist

$$(5.14) \quad [V_O]_{\text{ges}} = 40 \frac{\Delta N_O}{N_{O,i}} N_L \frac{\rho_{B_6T_{17}}}{m_{B_6T_{17}}}$$

mit $\rho_{B_6T_{17}}$ = Dichte von B_6T_{17} = 4.8 g/cm³
 N_L = LOSCHMIDT'sche Zahl = 6.022 10²³ mol⁻¹

Wenn sich das Verhältnis $\rho_{B_6Ti_{17}}/m_{B_6Ti_{17}}$ bei der Reduktion nicht ändert, gilt diese Beziehung exakt. Das dürfte zumindest dann nicht gewährleistet sein, wenn die oben beschriebenen Phasenumwandlungen auftreten. Die angegebenen Werte sollten deshalb nur als Anhaltswerte betrachtet werden.

Für $BaTiO_3$ lauten die entsprechenden Gleichungen:

$$(5.15) \quad \frac{\Delta N_O}{N_{O,i}} = \frac{m_{BT}}{3 m_O} \quad \frac{\Delta m}{m_i} = 4.46 \frac{\Delta m}{m_i}$$

$$(5.16) \quad [V_O]_{ges} = 3 \frac{\Delta N_O}{N_{O,i}} \quad N_L \frac{\rho_{B_6Ti_{17}}}{m_{BT}}$$

mit

ρ_{BT} = Dichte von $BaTiO_3$

m_{BT} = Rel. Molekülmasse von $BaTiO_3$ = 233.24

Ein Vergleich der Gl. (5.14) und (5.16) zeigt, daß sich die Sauerstoffleerstellenkonzentrationen der Phasen BT und B_6Ti_{17} bei gleichem Gewichtsverlust kaum unterscheiden.

5.3.2.2 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$

Fig. 5.13 zeigt den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Gewichtsverlust als Funktion der Reduktionszeit. Diese Meßwerte wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgewertet. So wurden die theoretischen Reduktionskurven (durchgezogene Linien in Fig. 5.13) und Diffusionskoeffizienten (Tab. 5.4) erhalten. Zum Vergleich sind auch die Werte für BT, die aus den Angaben von WERNICKE [4, Part IV] berechnet wurden, aufgeführt.

Tab.	T	1030	1010	985
5.4				
	$D_{B_6Ti_{17}}$	$6.9 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$
	D_{BT}	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$

T in °C D in mm^2/s

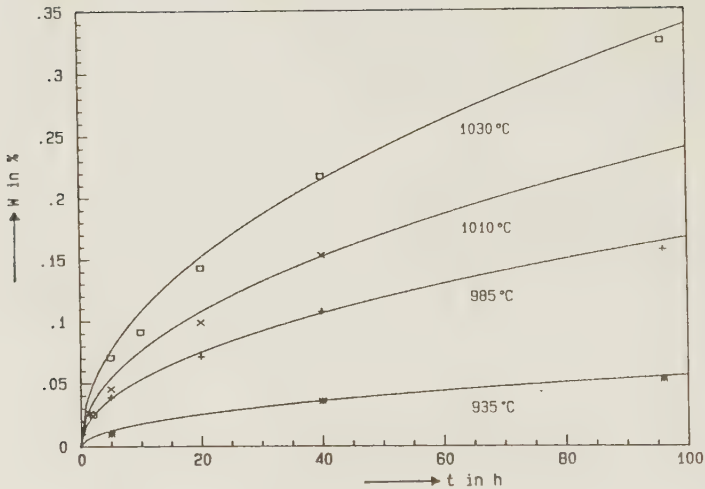


Fig. 5.13 Relativer Gewichtsverlust W als Funktion der Reduktionszeit bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen
Proben: Keramische Scheiben aus B_6T_{17}

Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in B_6T_{17} ergibt sich daraus zu:

$$D = 6.05 \cdot 10^9 \text{ mm}^2/\text{s} \exp(-Q/kT) \quad Q = 4.38 \text{ eV} \hat{=} 427 \text{ kJ/mol}$$

Nach WERNICKE [4, Part IV] ist die Sauerstoffdiffusion in BT gegeben durch:

$$D = 5.7 \cdot 10^5 \text{ mm}^2/\text{s} \exp(-Q/kT) \quad Q = 2.05 \text{ eV} \hat{=} 198 \text{ kJ/mol}$$

Die Aktivierungsenergie Q ist bei B_6T_{17} mehr als doppelt so groß wie bei BT. Zusammen mit dem Vorfaktor führt dies zu einem Unterschied in den Diffusionskonstanten von etwa fünf De-

kaden bei 1000°C . Der große Unterschied in den Diffusionskonstanten von BT und B_6T_{17} ist verständlich, wenn man bedenkt, daß BT aus strukturellen Gründen eine sehr hohe Beweglichkeit für Sauerstoffionen hat [81].

Die angegebenen Diffusionskonstanten wurden an polykristallinen Materialien gemessen. Sie enthalten deshalb Anteile sowohl von Volumendiffusion als auch von Korngrenzdiffusion. Das Verhältnis dieser Anteile dürfte bei BT und B_6T_{17} unterschiedlich sein. In BT ist die Volumendiffusion bevorzugt, Korngrenzen dagegen stellen Diffusionshindernisse dar [82]. In B_6T_{17} ist wohl zumindest bei relativ niedrigen Temperaturen die Korngrenzdiffusion gegenüber der Volumendiffusion bevorzugt. Sauerstoffleerstellen haben eine größere Beweglichkeit als Sauerstoffionen. Da wegen der Größe der Sauerstoffionen eine Diffusion über Zwischengitterplätze ausgeschlossen ist, können sie nur dann wandern, wenn eine Leerstelle benachbart ist. Da im Versuch integrale Gewichtsmessungen durchgeführt wurden, gelten die angegebenen Diffusionskonstanten also für die Wanderung von Sauerstoffleerstellen im polykristallinen Material.

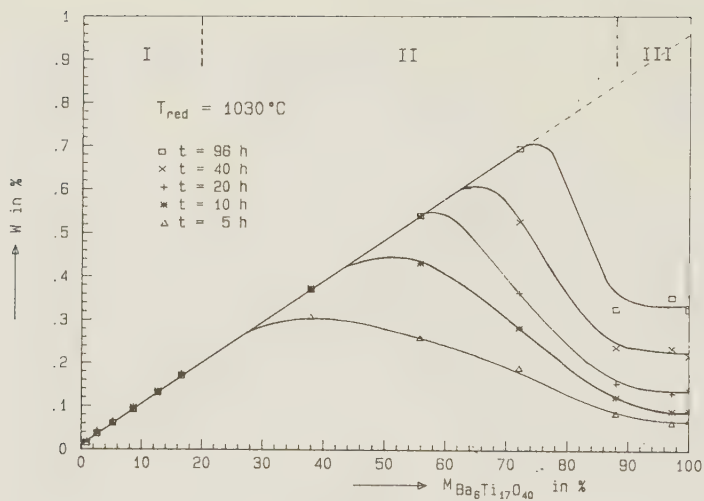


Fig. 5.14

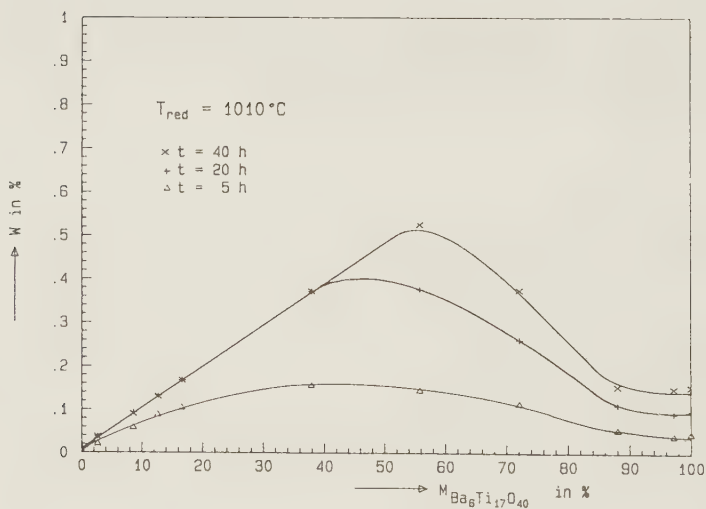


Fig. 5.15

Relativer Gewichtsverlust W als Funktion des theoretischen Masseanteils B_{6T17} bei verschiedenen Reduktionszeiten

5.3.2.3 Bariumtitanatkeramik mit TiO_2 -Überschuß

Der Gewichtsverlust von Proben, die sowohl BT als auch B_6T_{17} enthalten, ist in Fig. 5.14 - 5.17 dargestellt. Der theoretische Gewichtsanteil an B_6T_{17} wurde aus der eingewogenen Massezusammensetzung errechnet. In dieser Notation bedeuten 0 % reines BT, 100 % reines B_6T_{17} . Zunächst soll Fig. 5.14, die Auftragung für die Reduktionstemperatur 1030°C , besprochen werden. Bei der Interpretation sind drei Bereiche zu unterscheiden.

I.

Solange der TiO_2 -Überschuß nicht höher ist als einige Prozent, erreichen sowohl BT als auch B_6T_{17} ihren Gleichgewichtszustand, d.h. den bei gegebenen p_{O_2} und Temperatur maximalen Gewichtsverlust schon nach kurzer Reduktionszeit. Dieser Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß alle Meßwerte auf einer Geraden liegen. Das Gefüge dieser Proben besteht aus einer feinkörnigen Matrix aus Perowskit, in die kleine globulare Körner eingebettet sind (Fig. 5.19a). Da die Diffusionswege kurz sind, kann der Sauerstoff schnell aus den B_6T_{17} -Körnern in die Matrix diffundieren. Wegen der hohen Beweglichkeit der Sauerstoffionen in BT kann der Sauerstoff von da schnell an die Oberfläche wandern. In der Perowskitmatrix diffundieren also nicht nur Leerstellen, die in BT selbst gebildet wurden, sondern BT dient auch als Transportmedium für die in der Ti-reichen Phase gebildeten Leerstellen. Dieser Transport geht so schnell vor sich, daß im Bereich kleiner TiO_2 -Überschüsse die Reduktionsgeschwindigkeit der Probe noch nicht merkbar durch die Phase B_6T_{17} vermindert wird.

II.

Im Bereich mittlerer Zusammensetzungen beginnt der Einfluß des B_6T_{17} spürbar zu werden. Je höher der Anteil an B_6T_{17} , desto längere Zeiten sind erforderlich, um das Gleichgewicht zu erreichen. In diesem Bereich durchdringen sich die beiden Phasen (Fig. 5.19b und 5.19c). Die Strecke, die ein Sauerstoffion im "schnellen" Transportmedium BT zurücklegen muß,

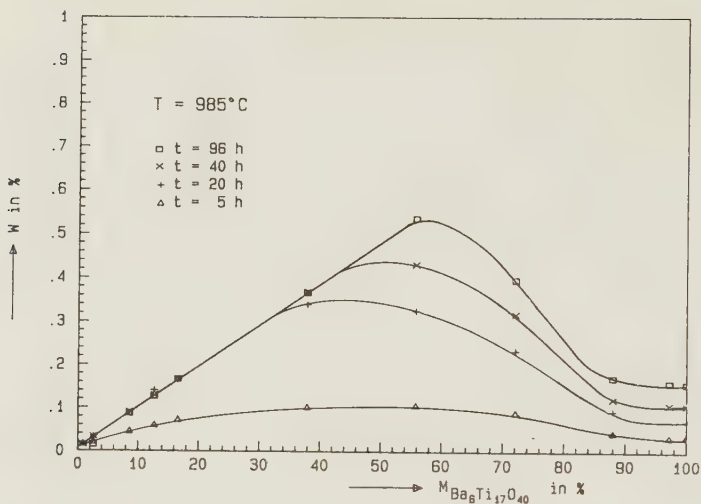


Fig. 5.16

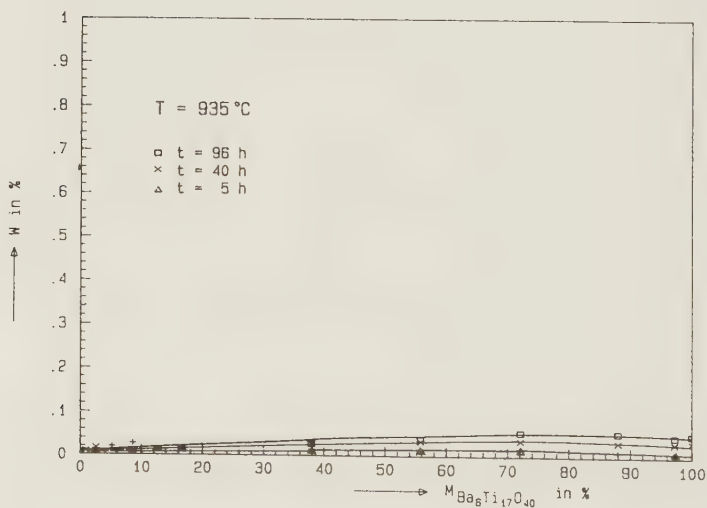


Fig. 5.17

Relativer Gewichtsverlust W als Funktion des theoretischen Masseanteils Ba_6T_{17} bei verschiedenen Reduktionszeiten

steigt daher mit zunehmendem Gehalt an B_6T_{17} . Dazu kommt, daß die Zahl der Sauerstoffionen, die bei der Reduktion an die Oberfläche diffundieren, ebenfalls mit zunehmendem Gehalt an B_6T_{17} steigt. Der effektive Koeffizient der Sauerstoffdiffusion nimmt deshalb mit größer werdendem TiO_2 -Überschuß ab (Fig. 5.18).

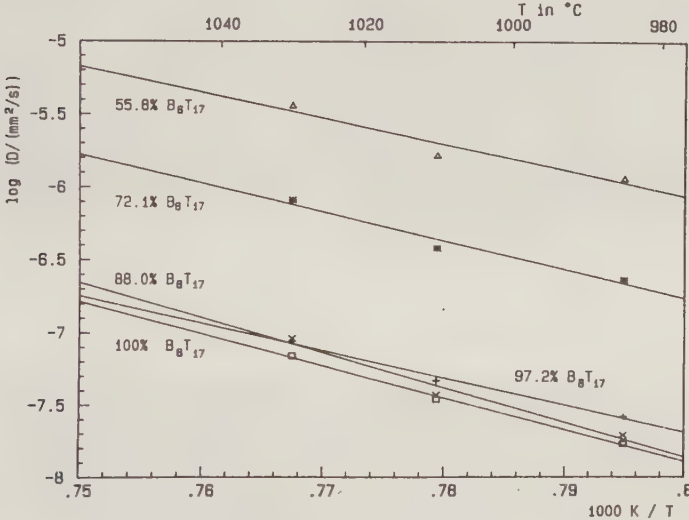
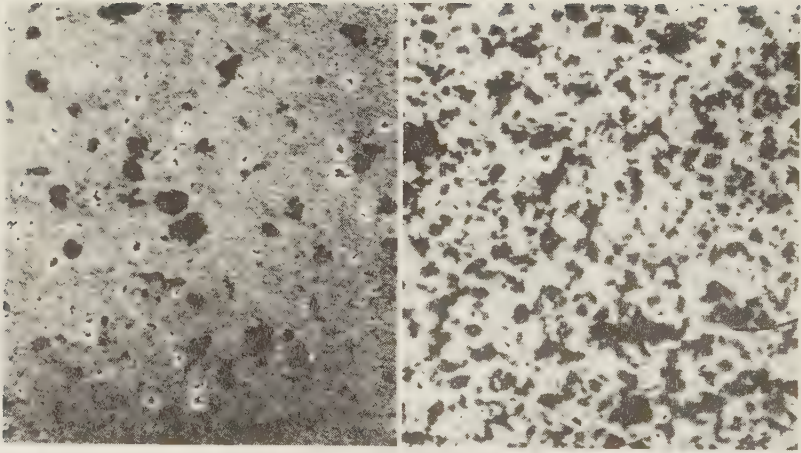


Fig. 5.18 Arrheniusplot der effektiven Konstanten der Sauerstoffleerstellendiffusion in B_6T_{17} -reichen Proben

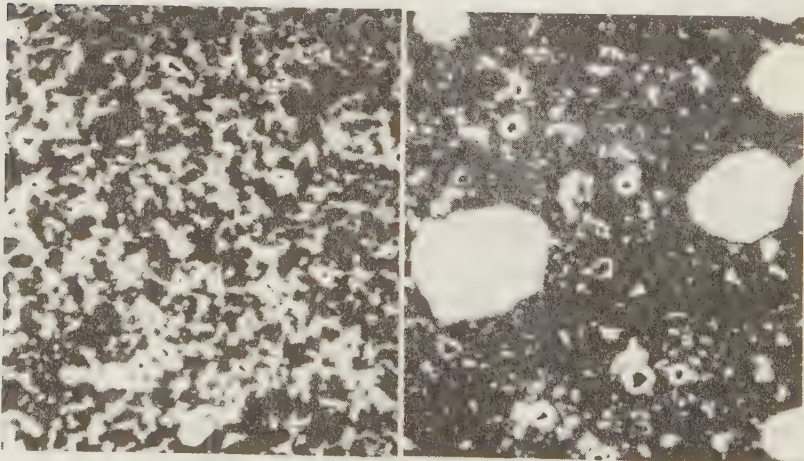
III.

Im dritten Bereich, in dem die Proben überwiegend aus B_6T_{17} bestehen, wurde der maximale Gewichtsverlust auch nach 96 h Reduktion nicht erreicht. Das Gefüge dieser Proben besteht aus einer feinkörnigen Matrix, in die Prowskitkörner eingelagert sind (Fig. 5.19d). Diese Körner beschleunigen zwar etwas die Diffusion, indem sie als Diffusions-"Kurzschluß" wirken. Da sie aber keine Verbindung zur Oberfläche haben (im Gegensatz zu Proben aus dem Bereich II gibt es hier keine durchgehenden BT-Kanäle mehr), bleibt ihre Wirkung auf die Reduktionsgeschwindigkeit gering. Der effektive Diffusionskoeffizient ist deshalb kaum vom Gehalt an BT abhängig (Fig. 5.18).



(a) 8.6 Gew% B_6T_{17}

(b) 37.9 Gew% B_6T_{17}



(c) 55.8 Gew% B_6T_{17}

(d) 88.0 Gew% B_6T_{17}

Fig. 5.19 Sekundärelektronenbilder von Proben mit unterschiedlichem Gehalt an $Ba_6Ti_{17}O_{40}$
Alle Proben 20 s geätzt in 1% HF $\longleftrightarrow 10\mu m$

Der in Kap 4.2 diskutierte Wechsel der Gefügetypen (Einlagerung der jeweiligen Minoritätsphase in die Matrix an den Rändern der Mischungsreihe, Durchdringungsgefüge im Bereich mittlerer Zusammensetzungen) spielt also auch beim Reduktionsverhalten eine entscheidende Rolle.

Die Fig. 5.15 - 5.17 zeigen die Ergebnisse für niedrigere Reduktionstemperaturen. Mit abnehmender Temperatur sind zwei Effekte erkennbar: 1. Der Gewichtsverlust der Proben, die noch nicht im Gleichgewicht sind, ist bei gleicher Reduktionszeit geringer. 2. Der Punkt, an dem die Kurve von der Gleichgewichtsgeraden abbiegt, verschiebt sich zu Ti-ärmeren Zusammensetzungen. Der die Diffusion behindernde Einfluß des B_6T_{17} macht sich umso stärker bemerkbar, je tiefer die Temperatur ist. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien nimmt die Diffusionskonstante von B_6T_{17} schneller ab als die von BT. Bei $T_{red} = 935^\circ C$ ist die Diffusion bereits so stark behindert, daß nur noch der BT-Anteil der Proben das Gleichgewicht erreicht. Die Streuung der Meßwerte ist unter diesen Bedingungen groß.

Die Werte der Gleichgewichtskonzentration der Sauerstoffleerstellen liegen auf einer Geraden. Dies zeigt, daß sich der Gesamtgewichtsverlust einer Probe additiv aus den Teilgewichtsverlusten entsprechend ihrem Phasenbestand zusammensetzt. Der maximale Gewichtsverlust des B_6T_{17} kann durch die Extrapolation dieser Geraden auf die Zusammensetzung 100 % erhalten werden. Nach diesem Verfahren wurden der zur Berechnung der Diffusionskonstanten verwendete maximale Gewichtsverlust W_f und daraus nach Gl. (5.14) die Gleichgewichtssauerstoffleerstellenkonzentration für die gegebenen Bedingungen ($p_{O_2} = 10^{22}$ bar, $T = 1030^\circ C$) ermittelt:

$$[VO]_{ges, B_6T_{17}} = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

Die Extrapolation der Geraden in der anderen Richtung führt zu:

$$[VO]_{\text{ges,BT}} = 2.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Aus den Kurven von DANIELS und HÄRDTL [4, Part I] lassen sich folgende Werte extrapolieren:

$$[VO^{\bullet}] \approx [VO]_{\text{ges,BT}} = 3.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ bei } 900^{\circ}\text{C}$$

NOVAK und AREND [83] geben für BT bei 1000°C ein maximales Sauerstoffdefizit von 0.07 At% an; das entspricht

$$[VO]_{\text{ges,BT}} = 3.25 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Messungen stimmen größenordnungsmäßig gut mit diesen Literaturangaben überein. Der ermittelte Wert ist möglicherweise etwas zu niedrig, da die Sauerstoffleerstellen in BT nicht so leicht eingefroren werden können wie in B_6T_{17} .

Die Zahl der Sauerstoffgitterplätze ist bei BT und B_6T_{17} fast gleich ($4.7 \cdot 10^{22}$ bzw. $5.0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Somit sind bei den reduzierten Proben bei BT etwa 0.05 % und bei B_6T_{17} etwa 3.4 % der Gitterplätze unbesetzt. Diese im Temperaturbereich um 1000°C um Faktor 50 ... 100 höhere Löslichkeit der Sauerstoffleerstellen in B_6T_{17} führt dazu, daß bei Messungen an Proben, die beide Phasen enthalten, der größte Teil des Gewichtsverlustes auf die Ti-reiche Phase zurückzuführen ist. Im Bereich technisch üblicher Zusammensetzungen (z.B. Ba:Ti = 1:1.03) liegt der Beitrag beider Phasen zum Gewichtsverlust in derselben Größenordnung.

Da die Sauerstoffabgabe des B_6T_{17} bei den untersuchten Proben den wesentlichen Teil des Gewichtsverlustes ausmacht, bestimmt die Reduktion dieser Phase die Reduktionsgeschwindigkeit der gesamten Probe. Diese hängt nicht nur von der Diffusionskonstante sondern auch von der Diffusionslänge, die durch die Korn- bzw. Partikelgröße gegeben ist, ab. Fig. 5.20 zeigt theoretische Reduktionskurven (nach Gl. (5.7 und 5.8)

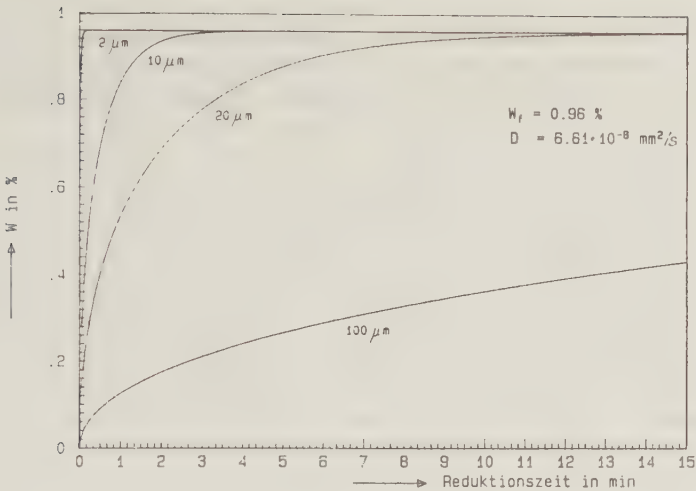


Fig. 5.20 Berechnete Reduktionskurven für kugelförmige B_6T_{17} -Teilchen mit verschiedenen Durchmessern

für einphasiges B_6T_{17} mit verschiedener Geometrie. Man sieht, daß Partikeln, deren Größe etwa der der B_6T_{17} -Bereiche in Bariumtitanatkeramik mit nicht zu hohem TiO_2 -Überschuß entspricht (Größenordnung $5\ \mu\text{m}$), bereits nach sehr kurzer Zeit ihr Gleichgewicht erreichen.

Eine qualitative Bestätigung findet diese Aussage in Fig. 5.21, die die mit der Thermowaage gemessenen Reoxidationskurven von reduziertem B_6T_{17} zeigt. Die Proben waren im Mörser gemahlen worden, die mittlere Partikelgröße betrug ca. $20\ \mu\text{m}$. In der Probe waren Teilchen sowohl $<1\ \mu\text{m}$ als auch $>200\ \mu\text{m}$ vorhanden. Die Reoxidation erfolgte im Sauerstoffstrom. Die Kurven zeigen die Abhängigkeit der Reoxidationsgeschwindigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit. Teilchen unterhalb einer Grenzkorngröße können beim Aufheizen ihr Gleichgewicht "sofort" einstellen. Je höher die Aufheizgeschwindigkeit ist, desto weiter verschiebt sich diese Grenzkorngröße nach unten. Die angesichts der Breite der Partikelgrößenverteilung gerin-

gen Unterschiede zwischen den verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten weisen auf die doch recht hohe Geschwindigkeit der Reoxidation hin. Die TG-Untersuchungen zeigen weiterhin, daß Reoxidationsvorgänge bereits bei 400° C meßbar werden.

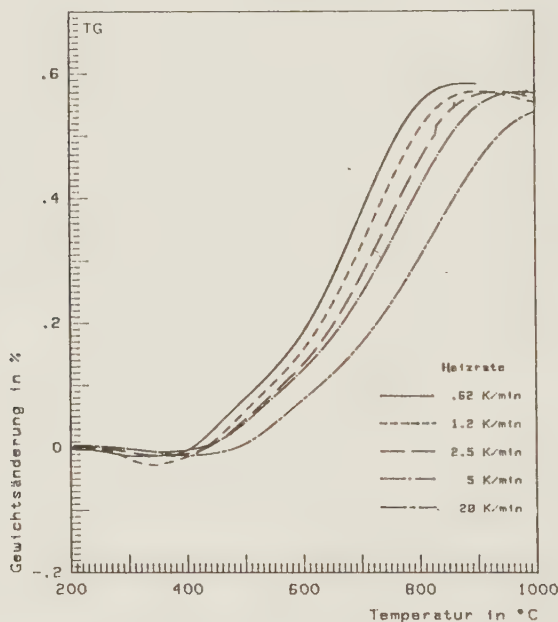


Fig. 5.21 Thermogravimetrisch ermittelte Reoxidationskurven von reduziertem B_6T_{17}

Das diskutierte Verhalten gilt für den direkten Kontakt Pulver - Atmosphäre. Im praktischen Fall ist B_6T_{17} aber meistens in einer $BaTiO_3$ -Matrix eingeschlossen. In diesem Fall sind als zusätzliche Kriterien für die Reduktionsgeschwindigkeit der Transport durch das Perowskitgitter und die Diffusionshemmung an der Phasengrenze [84], deren Existenz nicht ausgeschlossen werden kann, zu berücksichtigen. Dadurch dürfte die Reduktionsgeschwindigkeit etwas abnehmen.

5.4 Elektrische Eigenschaften

5.4.1 Experimentelles

Um nachzuprüfen, wie sich die elektrischen Eigenschaften durch die reduzierende Behandlung ändern, wurde die Leitfähigkeit von reduzierten Proben im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 200°C gemessen. Als Proben dienten keramische Scheiben der oben beschriebenen Reduktionsläufe bei 1030°C (Reduktionszeit 96 h bzw. 40 h) sowie Keramiken die nach oxidierendem Brand 12 h bei 1200°C reduziert worden waren. Auch Proben, die die Phase "C" enthielten, wurden untersucht. Bei allen Serien wurden sowohl einphasige B_6T_{17} -Scheiben als auch Proben mit variierendem Ba:Ti-Verhältnis untersucht.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einer Vierpunktmethode nach van der Pauw [85] gemessen. Dabei wird der Probe ein konstanter Strom aufgeprägt. Um eine Erwärmung der Proben zu vermeiden, wurde dieser kleiner als 10 mA gewählt. Die zugehörige Spannung wird gemessen. Eine zweite Messung wird mit vertauschten Kontakten durchgeführt (Fig. 5.22).

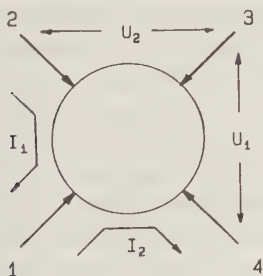


Fig. 5.22
Prinzip der Leitfähigkeitsmessung nach van der Pauw

Man erhält so zwei Widerstände R_1 und R_2 , die im Fall einer kreisförmigen Probe nicht sehr verschieden sind. Der spezifische Widerstand ρ ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$(5.17) \quad \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_1\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_2\right) = 1$$

mit $d = \text{Probendicke}$

Diese Gleichung ist iterativ lösbar nach folgender Vorschrift:

$$(5.18) \quad \rho_i = \pi d R_2 \left(\ln \left(1 + \exp\left(\frac{\pi d (R_2 - R_1)}{\rho_{i-1}}\right) \right) \right)^{-1}$$

mit $i > 1$ und $R_2 > R_1$

Abbruch erfolgt, wenn $\rho_i - \rho_{i-1} < 10^{-5}$

Als Startwert dient

$$(5.19) \quad \rho_0 = \frac{1}{2} \frac{\pi d}{\ln 2} (R_1 + R_2)$$

Der Vorteil der Meßmethode nach van der Pauw ist, daß Übergangswiderstände am Metall - Halbleiterkontakt keine Rolle spielen. Eine zusätzliche Metallisierung der Probe muß nicht vorgenommen werden. Die Kontaktflächen sollen im Gegenteil hinreichend klein sein. Die Probengeometrie kann beliebig sein. Für die Gültigkeit der Theorie ist allerdings Voraussetzung, daß die Probe planparallel ist und kein Loch enthält.

Die letzte Bedingung schränkt die Anwendbarkeit dieser Meßmethode für reduzierte Proben etwas ein. Bei Proben, die reich an B_6T_{17} sind, ist bei kurzen Reduktionszeiten wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit die Sauerstoffleerstellenkonzentration und damit die Leitfähigkeit am Rand höher als im Inneren. Bleibt das Probeninnere isolierend, entspricht dies einem "Loch" in der Probe. Vergleichsmessungen mit einer Zweipunktmethode zeigten, daß beide Meßverfahren übereinstimmende Ergebnisse brachten, wenn die Reduktionszeit nicht zu

kurz war. Bei den Ti-reichen Zusammensetzungen ist das van-der-Pauw-Verfahren bei einer Reduktionstemperatur von 1030°C ab einer Reduktionszeit von 40 h anwendbar.

5.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die in Fig. 5.23 gezeigten Kurven wurden an Proben gemessen, die bei 1030°C 96 h reduziert worden waren. Durch die Reduktionsbehandlung nahm der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur von reinem B_6T_{17} von etwa $10^{15} \Omega\text{cm}$ im oxidierten Zustand auf 4 ... 5 Ωcm ab. Dieser Wert ist etwas höher als der von $BaTiO_3$. Bei höheren Meßtemperaturen kehren sich die Verhältnisse aber um. Der Grund dafür liegt in den verschiedenen Aktivierungsenergien, die im Arrheniusplot proportional zu den Steigungen der Geraden sind.:

$$(5.20) \quad \rho = \rho_0 \exp(-Q/RT)$$

Die Aktivierungsenergien der beiden Phasen sind in Tab. 5.5 enthalten. Sie unterscheiden sich fast um den Faktor 10. Bei Proben, die beide Phasen enthalten, steigt die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Gehalt an B_6T_{17} . Dabei ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten wie bei den dielektrischen Eigenschaften (Kap. 4) oder der Diffusionsgeschwindigkeit (Kap. 5.3). Solange in die jeweilige Matrix nur geringe Mengen der anderen Phase eingebettet sind, bestimmt die Hauptphase die Aktivierungsenergie der gesamten Probe. Im Bereich mittlerer Zusammensetzungen spielt das Verhältnis der Anteile beider Phasen eine entscheidende Rolle. Hier macht sich auch der Einfluß der Temperatur bemerkbar. Bei niedriger Temperatur ist BT vorherrschend, bei hoher B_6T_{17} . Die zu erwartende Zunahme der Steigung der Geraden bei höheren Temperaturen ist in Fig. 5.23 jedoch nicht zu beobachten.

Wie die Fig. 5.24 und 5.25 sowie Tab. 5.5 zeigen, gelten für Proben, die unter anderen Bedingungen reduziert wurden ($T_{\text{red}} = 1200^\circ\text{C}$, $t_{\text{red}} = 12$ h nach oxidierender Sinterung, bzw. reduzierende Sinterung bei 1250°C , 11 h), prinzipiell

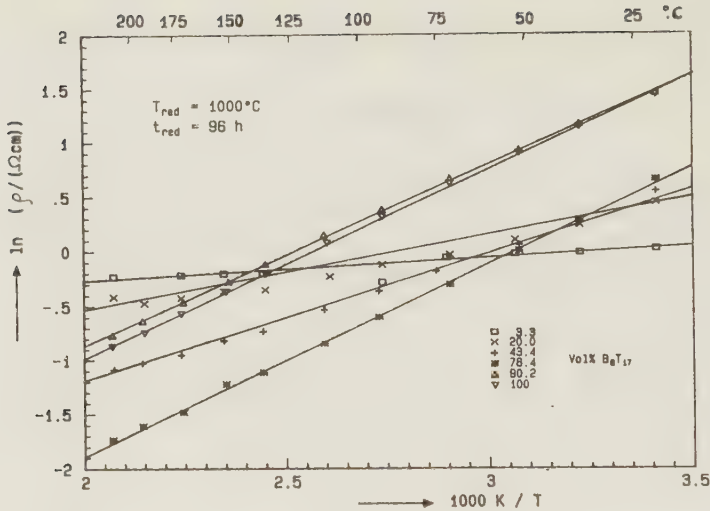


Fig. 5.23 Arrheniusplot des spezifischen Widerstands von reduzierter BT+T-Keramik

Vol.- Anteil BaTi_{17}	1)	2)	3)
3.3 %	$0.21 \cdot 10^3$	$0.28 \cdot 10^3$	
6.5 %		$0.38 \cdot 10^3$	
10.5 %		$0.47 \cdot 10^3$	$0.49 \cdot 10^3$
15.4 %			$0.75 \cdot 10^3$
20.0 %	$0.66 \cdot 10^3$	$0.78 \cdot 10^3$	$0.95 \cdot 10^3$
43.3 %	$1.22 \cdot 10^3$	$1.86 \cdot 10^3$	$2.15 \cdot 10^3$
61.2 %		$2.14 \cdot 10^3$	$2.52 \cdot 10^3$
76.4 %	$1.77 \cdot 10^3$		$2.76 \cdot 10^3$
90.2 %	$1.67 \cdot 10^3$		
100 %	$1.74 \cdot 10^3$		$5.51 \cdot 10^3$

Tab. 5.5 Steigungen der Geraden im Arrheniusplot der Leitfähigkeiten reduzierter BT+T-Keramik

- 1) nachträglich reduzierte Proben ($1000^\circ\text{C}/96 \text{ h}$)
- 2) nachträglich reduzierte Proben ($1200^\circ\text{C}/12 \text{ h}$)
- 3) reduzierend gesinterte Proben ($1250^\circ\text{C}/11 \text{ h}$)

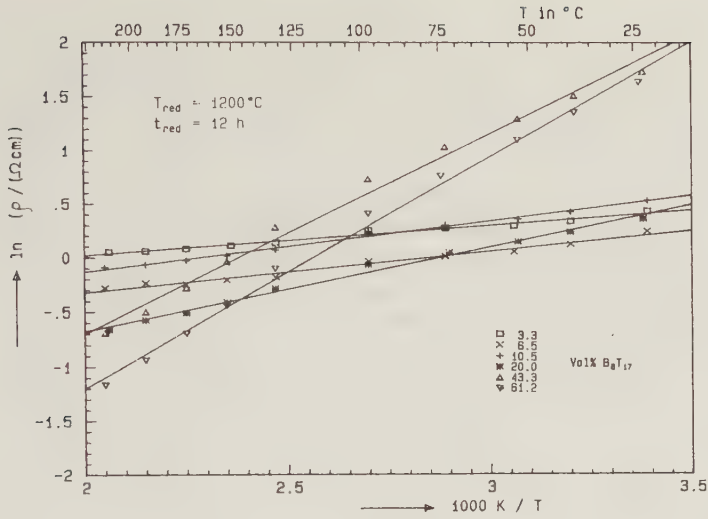


Fig. 5.24

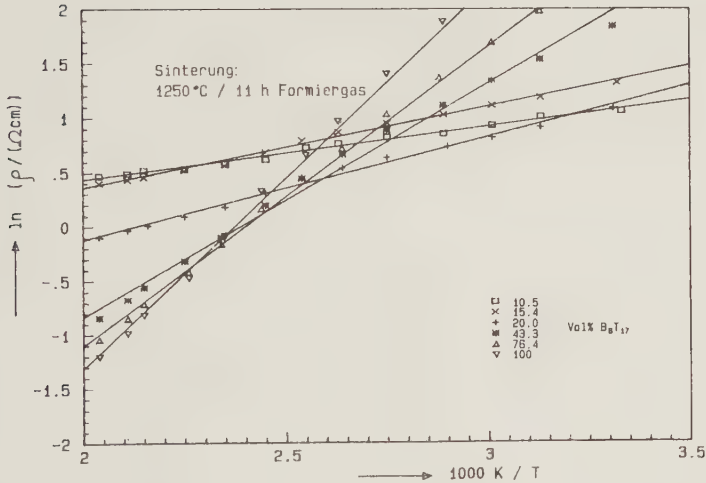


Fig. 5.25

Arrheniusplots des spezifischen Widerstands von reduzierter BT+T-Keramik

dieselben Aussagen. Mit steigendem Reduktionsgrad, d.h. mit steigender Reduktionstemperatur, nimmt die Aktivierungsenergie besonders der B_6T_{17} -reichen Proben zu. Die Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigender Sauerstoffleerstellenkonzentration in einer Phase ist halbleiterphysikalisch nicht erklärbar. Die aufgrund der hohen Konzentration der Störstellen möglicherweise auftretende Störbandleitung (verursacht durch Wechselwirkung der Störstellen untereinander) hätte eine Abnahme der Aktivierungsenergie zur Folge. Es ist daher zu vermuten, daß die beobachtete Zunahme auf die mit der Sauerstoffabgabe verbundenen Phasenumwandlungen zurückzuführen ist. Die bei $1250^\circ C$ in Formiergas gesinterten Proben enthalten B_6T_{17} in Form der Phase "C". Die Aktivierungsenergie dieser Phase ist somit deutlich höher als die des (schwach) reduzierten Ausgangszustandes.

Die ermittelte Aktivierungsenergie von 0.15 eV muß als Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit interpretiert werden. Aus den vorliegenden Daten ist nicht entscheidbar, ob die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf die Dissoziation der Ladungsträger oder auf die Änderung der Beweglichkeit zurückzuführen ist. Dieser Gesichtspunkt wird in Kap. 6 noch näher diskutiert.

5.5 Weiterführende Überlegungen

Einige wichtige Ergebnisse dieses Kapitels seien noch einmal kurz zusammengefaßt:

- B_6T_{17} hat eine wesentlich höhere Löslichkeit für Sauerstoffleerstellen als BT.
- Die elektrische Leitfähigkeit von B_6T_{17} liegt in derselben Größenordnung wie die von BT, das unter gleichen Bedingungen reduziert wurde.
- Der Sauerstoffverlust kann Phasenumwandlungen in B_6T_{17} hervorrufen.
- Der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen ist in B_6T_{17} wesentlich kleiner als in BT.

Welche Auswirkungen sich daraus für ET+T ergeben können, wird im folgenden näher diskutiert.

Wie Untersuchungen von EROR und SMYTH [11] an $BaTiO_3$ -Einkristallen zeigten, kann dieses Material durch niedrige Sauerstoffpartialdrücke und hohe Temperaturen reduziert werden. TiO_2 -Überschuß ist also nicht Voraussetzung für die Reduzierbarkeit. Dafür spricht auch die bereits zitierte Erkenntnis, daß sich bei Messungen des Hochtemperaturgleichgewichts keine Abhängigkeit vom Ba:Ti-Verhältnis zeigt. Die durch TiO_2 -Überschuß entstehende Phase B_6T_{17} ist ebenfalls leicht reduzierbar, wohingegen Ba_2TiO_4 unter gleichen Reduktionsbedingungen weder Gewicht verliert noch leitfähig wird. Nimmt man die in Kap. 5.1 zitierte Löslichkeit von BaO bzw. TiO_2 in $BaTiO_3$ mit jeweils < 100 ppm als gegeben an, werden durch reduzierende Atmosphäre wesentlich mehr Sauerstoffleerstellen gebildet als durch Abweichungen vom stöchiometrischen Ba:Ti-Verhältnis. Das unterschiedliche Verhalten von Bariumtitanatkeramik mit TiO_2 - bzw. BaO-Überschuß dürfte daher eher auf die Wirkung der jeweils gebildeten Sekundärphase als auf Veränderungen der Defektstruktur im Perowskitgitter zurückzuführen sein.

Wie sehr sich ihr Einfluß bei Reduktionsmessungen bemerkbar macht, ist nicht nur von der Menge dieser Phase abhängig, sondern auch vom angewandten Meßverfahren. Bei Δm -Messungen wird in erster Linie der Gewichtsverlust der Sekundärphase erfaßt. Der elektrische Widerstand dagegen wird im wesentlichen von der Matrix bestimmt, solange die Sekundärphase in Form isolierter Inseln vorliegt. Da der gemessene Effekt von verschiedenen Phasen stammen kann, ist es durchaus denkbar, daß je nach Meßverfahren verschiedene Zeitkonstanten für die Reduktion bestimmt werden.

LONG und BLUMENTHAL [9] und PANLENER und BLUMENTHAL [86] fanden bei Leitfähigkeitsmessungen und bei Thermogravimetrie an BT+T "anomales Verhalten" bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. In diesem Bereich zeigte sich besonders bei tieferen Temperaturen eine nur geringe Abhängigkeit des Gewichtsverlustes vom Sauerstoffpartialdruck. Wenn die Probe nicht vollständig oxidiert wurde, war die Leitfähigkeit irreversibel. BEIE [87] fand bei $\sigma = f(p_{O_2})$ -Messungen bei 900°C eine ähnliche Hysterese. Bei Reoxidation wurden höhere Leitfähigkeiten gemessen als bei abnehmendem p_{O_2} . Diese Effekte sind möglicherweise auf den Einfluß der Sekundärphase zurückzuführen, deren Rolle bei der Messung des Gewichtsverlustes bereits diskutiert wurde. Für ihren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit wäre folgender Mechanismus denkbar: Wegen der hohen Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Gleichgewichtsfall bei niedrigem p_{O_2} in B_6T_{17} kann dieses Material als Speicher für Sauerstoffleerstellen wirken. Bei Erhöhung des p_{O_2} gibt diese Phase die Leerstellen langsam (Diffusionskonstante, evtl. Phasengrenzhemmung!) an die Matrix ab. Dadurch stellt sich das Gleichgewicht in Perowskit nur langsam ein. Die erhöhte Konzentration der Sauerstoffleerstellen verursacht eine Leitfähigkeit, die höher ist, als dem Sauerstoffpartialdruck entspricht.

Für diese Ansatz spricht auch das Verhalten von Proben mit verschieden großen Mengen TiO_2 -Überschuß (bis 20 %) bei Reoxidationsversuchen. Bei der Reoxidation (650°C bzw. 800°C

Luft) der vorher bis zum Erreichen des Gleichgewichts reduzierten Scheiben veränderte sich die Farbe der Proben umso stärker, je weniger TiO_2 -Überschuß sie enthielten. Die Dunkelfärbung, die auf das Vorhandensein von freien Ladungsträgern schließen läßt, nimmt mit wachsendem Gehalt an B_6T_{17} zu. Auch hier könnte die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in der Matrix durch die Nachlieferung aus der Ti-reichen Phase erhöht sein.

Bisher wurde das Redoxverhalten bei Atmosphärenwechsel diskutiert. Eine Veränderung der $[\text{V}_\text{O}]$ kann aber auch bei konstanter (oxidierender) Atmosphäre stattfinden. Bei n-dotiertem BaTiO_3 nimmt die Konzentration der Bariumleerstellen mit abnehmender Temperatur zu (siehe Kap. 2) Die Konzentration der (ungeladenen) Bariumleerstellen ist mit der der Sauerstoffleerstellen durch ein Gleichgewicht verknüpft:

$$[\text{V}_{\text{Ba}}] [\text{V}_\text{O}] = \text{konst.}$$

Mit fallender Temperatur muß die $[\text{V}_\text{O}]$ somit abnehmen, d.h. die Sauerstoffleerstellen müssen zur Probenoberfläche diffundieren und dort mit der Atmosphäre reagieren. Ist diese Diffusion behindert, bilden sich auch die V_{Ba} entsprechend langsamer.

Die Diffusionsverlangsamung durch die Sekundärphase macht sich zwar bei geringem Anteil dieser Phase noch nicht bemerkbar, steigt jedoch bei größerer Konzentration deutlich an. Durch diese Zusammenhänge lassen sich möglicherweise Ergebnisse von IHRIG [33,34] interpretieren, der Untersuchungen an Sb-dotierten Kaltleitern mit bis zu 50 % TiO_2 -Überschuß durchführte. Dabei zeigte sich, daß der Kaltwiderstand der Keramik kaum vom TiO_2 -Überschuß abhängt. Die isolierende Sekundärphase hüllt zwar mit zunehmender Menge immer mehr Perowskitkörner ein und verlängert dadurch die Strompfade. Mit zunehmender Menge Sekundärphase nimmt jedoch die Dichte der Akzeptorzustände an den Korngrenzen ab. Beide Effekte kompensieren sich, wodurch der Widerstand etwa konstant bleibt. Bei

den Akzeptorzuständen handelt es sich um Ba-Leerstellen, die an den Korngrenzen angereichert sind [4, Part V]. Die Behinderung der Sauerstoffdiffusion durch die Sekundärphase und die daraus folgende Behinderung der Bildung von Ba-Leerstellen könnte eine Erklärung für das beobachtete Verhalten sein.

6. Verhalten von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ gegenüber verschiedenen Dotierungen

6.1 Einleitung

In BaTiO_3 -Keramik wirken Ionen mit höherer Wertigkeit als die des Ions, an dessen Stelle sie eingebaut werden, als Donatoren, Ionen mit niedrigerer Wertigkeit als Akzeptoren. Bisherige Untersuchungen berücksichtigen fast ausschließlich die Wirkung der Dotierungszugabe auf die Hauptphase Perowskit. Deshalb wird im folgenden nachgeprüft, wie sich die aus dem TiO_2 -Überschuß entstehende Ti-reiche Phase gegenüber Dotierungssubstanzen verhält. Dabei sind folgende Probleme zu klären:

- Lösen sich die Dotierstoffe im B_6T_{17} -Gitter ? Sind Anreicherungen der Dotierung z.B. innerhalb der Sekundärphase erkennbar ?
- Wie wirkt sich der Einbau von Dotierungssubstanzen auf die elektrischen Eigenschaften dieser Phase aus ?

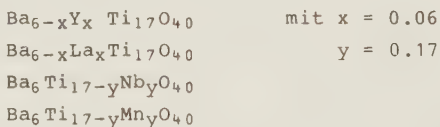
Zur Untersuchung dieser Fragen wurden Proben mit einem Ba:Ti-Verhältnis von 1:2.83 mit verschiedenen Dotierungen präpariert. Zugegeben wurden die Oxide von Y, La, Nb und Mn. Wie die Tabelle der Ionenradien (Tab. 6.1) zeigt, werden im BT-Gitter Y und La auf dem A-Platz, Nb und Mn auf dem B-Platz

Ba^{2+} :	143	135	Ti^{4+} :	64	68
La^{3+} :	122	115	Mn^{4+} :	52	50
Y^{3+} :	106	93	Mn^{3+} :	70	62
			Mn^{2+} :	91	80
			Nb^{5+} :	69	70

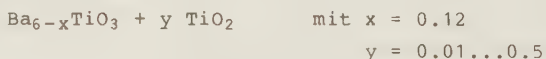
Tab. 6.1 Ionenradien in pm nach Zachariasen (experimentell, links) und Pauling (theoretisch, rechts)

eingebaut. Y^{3+} , La^{3+} und Nb^{5+} wirken somit als Donatoren, Mn^{3+} oder Mn^{2+} als Akzeptor. Die Oxide von Y, La, Nb sind bei hohen Temperaturen nicht flüchtig, die angegebenen Wertigkeitsstufen sind ziemlich stabil. Mn-Ionen dagegen können leicht ihren Valenzzustand ändern. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von Mn^{2+} über Mn^{3+} zu Mn^{4+} [88]. Nach Rechnungen von HAGEMANN [89] liegen nach dem Tempern bei $700^{\circ}C$ in Luft 85 % Mn^{4+} und 15 % Mn^{3+} vor.

Die Dotierungskonzentration betrug bei den Ba_6Ti_{17} - Proben 1 At%. Diese Angabe bezieht sich auf den Gitterplatz, auf dem die jeweilige Dotierung eingebaut wird. Somit ergeben sich folgende theoretischen Zusammensetzungen:



Die Proben wurden 2 h bei $1270^{\circ}C$ in Luft gesintert. Zusätzlich wurden Untersuchungen an mit Y dotiertem $BaTiO_3$ mit verschieden hohem TiO_2 -Überschuß durchgeführt:



Diese Proben haben bei grobkörniger Gefügeausbildung (Sinterparameter: $1400^{\circ}C$, 30 min, 5 K/min) Kaltleitercharakteristik. Zum Vergleich der Meßwerte wurden jeweils undotierte Proben herangezogen.

6.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Elektrische Messungen

6.2.1.1 Niedrige Temperaturen

Isolationswiderstand

Der Isolationswiderstand wurde unter denselben experimentellen Bedingungen gemessen wie in Kap. 4 beschrieben. D.h. die Messung erfolgte im evakuierten Gefäß, Testspannung war 50 V und 500 V bzw. 200 V, die Meßzeit betrug 120 s.

Edle Metalle haben im allgemeinen hohe Austrittsarbeiten für Elektronen, unedle Metalle niedrige. Deshalb sind edle Metalle eher für p-Halbleiter und unedle eher für n-Halbleiter als Kontaktierung geeignet. Von den vorliegenden Proben wurde ein Teil mit Leitsilber, der andere Teil mit einem bei Raumtemperatur flüssigen In/Ga-Gemisch kontaktiert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab 6.2 aufgeführt.

	undot.	Y	Nb	La	Mn
Ag $\rho_i / \Omega \text{ cm}$	$2 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$
In/Ga $\rho_i / \Omega \text{ cm}$	$2 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	$0.7 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$

Tab. 6.2 Mittelwerte des spezifischen Isolationswiderstands von B_6T_{17} mit verschiedenen Dotierungen
Kontaktierung: Leitsilber bzw. In/Ga

Der Isolationswiderstand ist bei undotiertem B_6T_{17} am höchsten, bei Y-dotiertem etwas niedriger. Die Werte der La- bzw. Mn-haltigen Proben sind untereinander ungefähr gleich und liegen eine Größenordnung unter denen der Y-dotierten Proben.

Noch etwas niedriger ist der Isolationswiderstand bei Nb-Dotierung; er liegt ca. zwei Dekaden unter dem der undotierten Proben. Eine Abhängigkeit der Werte von der Testspannung, die auf die Bildung von Sperrschichten hindeuten würde, ist bei den vorliegenden Meßwerten nicht eindeutig erkennbar. Lediglich im Fall der Nb-Dotierung scheinen die Werte bei 500 V etwa um Faktor 2 niedriger zu liegen als bei 50 V. Man muß dabei aber berücksichtigen, daß die Messungen im Bereich so hoher Widerstände ($10^{12} \dots 10^{14} \Omega$) mit großer Meßunsicherheit behaftet sind und die Meßwerte somit stark schwanken. Deshalb muß auch der Einfluß der Kontaktierungsmaterialien vorsichtig beurteilt werden. Er ist nur bei Nb- und Y-Dotierung deutlich erkennbar. Bei Nb-Dotierung ist auch bei In/Ga-Kontaktierung noch eine Abhängigkeit von der Meßspannung erkennbar. Möglicherweise ist auch diese Kontaktierung nicht ganz sperrschichtfrei. Eventuell vorhandene Sperrschichten sind aber kleiner als der Widerstand der Keramik. Sie beeinflussen den Gesamtwiderstand deshalb nur unwesentlich.

ϵ , $\tan \delta$

An den oben beschriebenen Proben wurden die Kapazität C und der Verlustfaktor $\tan \delta$ gemessen. Die experimentellen Bedingungen waren identisch mit denen von Kap. 4. Um den Einfluß von angelagerten Wasserschichten zu vermeiden, wurden die Proben zur Messung der Frequenzabhängigkeit in einem evakuierten Gefäß gehalten. Kontaktierungsmaterialien waren hier Al (aufgedampft) und Leitsilber.

Fig. 6.1 zeigt die Abhängigkeit der Permittivitätszahl von der Temperatur. Das Verhalten von undotierten und Y-dotierten Proben ist gleich. Sie unterscheiden sich lediglich geringfügig in der absoluten Höhe der Permittivitätszahl. Gleiches gilt für Mn-Dotierung, wobei ϵ allerdings ca. 10 % unter dem Wert der undotierten Proben liegt. Nb- bzw. La-Dotierung führen zu einem Knick in der Kurve. Oberhalb von 0°C nimmt ϵ mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta$ (Fig. 6.2) zeigt ebenfalls bei Nb- bzw. La-Dotierung ein abweichendes

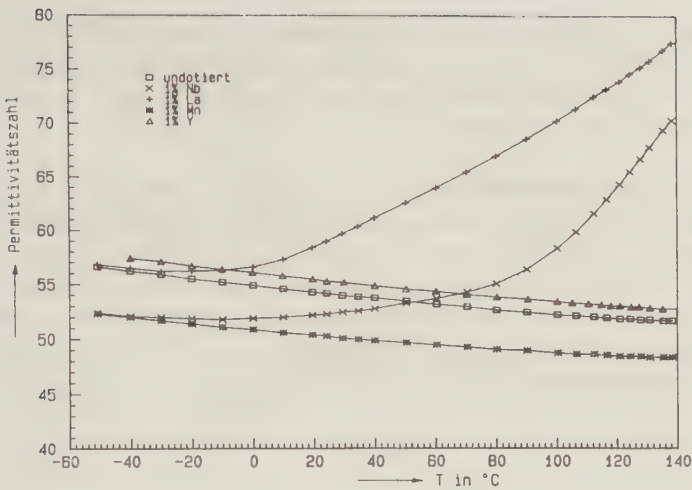


Fig. 6.1 Permittivitätszahl als Funktion der Temperatur von B_6T_{17} -Keramik mit versch. Dotierung

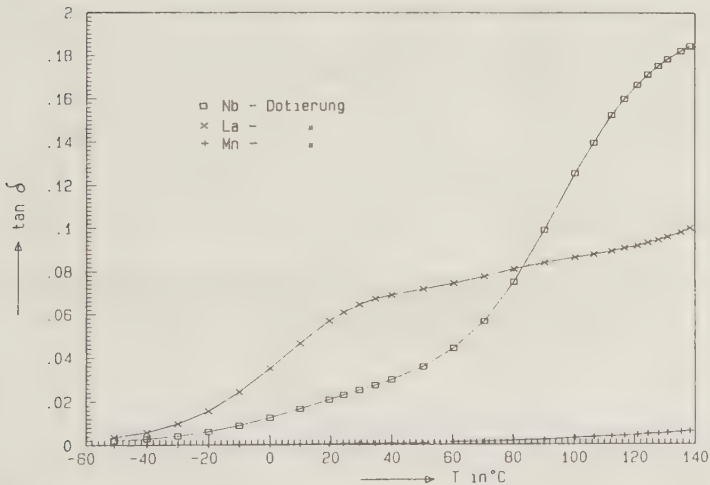


Fig. 6.2 $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur von B_6T_{17} -Keramik mit verschiedenen Dotierungen

Verhalten. Auch hier steigt der Meßwert ab ca. -20°C deutlich an. Bei Mn-Dotierung ist ein ähnliches Verhalten, allerdings erst bei höheren Temperaturen und wesentlich weniger stark ausgeprägt, zu beobachten.

Für die Frequenzabhängigkeit bei konstanter Temperatur (Raumtemperatur) gilt Ähnliches wie für die Temperaturabhängigkeit (Tab. 6.2). Während sich die Kapazität bei allen Proben mit der Frequenz kaum ändert, nimmt $\tan \delta$ bei La- und Nb-Dotierung und, weniger stark aber doch signifikant, auch bei Mn-Dotierung mit abnehmender Frequenz zu. Auch hier ist die Wirkung des La stärker als die des Nb. Bei allen anderen Proben ist $\tan \delta$ kleiner als 10^{-4} .

		1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz	
		C in pF	$\tan^4$ $\cdot 10^4$	C in pF	$\tan^4$ $\cdot 10^4$	C in pF	$\tan^4$ $\cdot 10^4$	C in pF	$\tan^4$ $\cdot 10^4$
Al- Kont.	undot.	58.35	0	58.28	1	58.26	0	58.90	0
	Y	55.09	0	55.03	2	55.01	0	55.70	0
	Nb	55.54	239	54.14	115	53.65	40	54.05	0
	La	57.30	630	53.40	307	52.23	92	52.52	0
	Mn	57.30	5	49.01	4	48.98	0	49.48	0
Ag- Kont.	undot	50.61	0	50.53	2	50.51	0	51.00	0
	Y	56.57	0	56.50	3	56.47	0	57.05	0
	Nb	53.50	149	52.94	35	52.86	4	53.35	0
	La	55.76	610	52.03	312	50.87	91	51.18	0
	Mn	50.26	6	50.16	3	50.14	0	50.62	0

Tab. 6.2 Frequenzabhängigkeit von C und $\tan \delta$ bei Raumtemperatur von verschieden dotiertem B_6T_{17} . Kontaktierung: Aluminium bzw. Leitsilber
"0" bedeutet $\tan \delta < 10^{-4}$

Zur Interpretation dieser Meßergebnisse soll nun diskutiert werden, wie sich die Ausbildung von Sperrschichten, die z.B. zu Körnern mit leitfähigem Inneren und isolierendem Rand führt (Fig.6.3a), auf die dielektrischen Eigenschaften aus-

wirkt. Dieser Fall kann durch das in Fig. 6.3b dargestellte Ersatzschaltbild angenähert werden.



Fig. 6.3 Schema (a) und Ersatzschaltbild (b) eines leitfähigen Korns mit isolierender Randschicht

Der Wechselstromwiderstand Z dieser Anordnung ist gegeben durch:

$$Z = \frac{1}{i\omega C_2} + \frac{1}{i\omega C_1 + 1/R} \quad (6.1) \quad i = \sqrt{-1}$$

$$\operatorname{Re}(Z) = \frac{R}{1 + \omega^2 C_1^2 R^2} \quad \operatorname{Im}(Z) = -\frac{1 + \omega^2 C_1 R^2 (C_1 + C_2)}{\omega C_2 (1 + \omega^2 C_1^2 R^2)}$$

Der Verlustfaktor ist somit

$$\tan \delta = \frac{\operatorname{Re}(Z)}{\operatorname{Im}(Z)} = \frac{\omega C_2 R}{1 + \omega^2 C_1 R^2 (C_1 + C_2)}$$

Für das Verhältnis von Ohmschem und kapazitivem Widerstand kann man zwei Grenzfälle unterscheiden:

$$1. R \gg 1/\omega C_1: \quad C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

Dies entspricht der Serienschaltung zweier Kondensatoren.

$$2. R \ll 1/\omega C_1: \quad C \approx C_2$$

Dies entspricht der Serienschaltung eines Kondensators und eines Widerstands.

Hieraus folgt das in Fig. 6.4 skizzierte Verhalten.

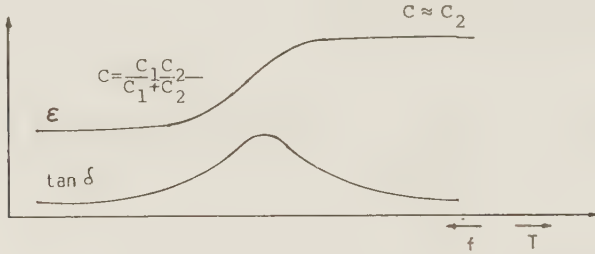


Fig. 6.4 Schematische Darstellung des Temperatur- bzw. Frequenzverhaltens von ϵ und $\tan \delta$ eines Korns nach Fig. 6.3

Die beiden Grenzfälle können je nach Temperatur bzw. Frequenz eintreten (Temperaturabhängigkeit von R bzw. Frequenzabhängigkeit von $1/\omega C_1$). Dazwischen hat ϵ einen Anstieg bzw. Abfall und $\tan \delta$ einen Maximumsverlauf. Der Vergleich dieser Kurve mit den gemessenen Werten zeigt, daß bei Raumtemperatur und Frequenzen zwischen 1 kHz und 1 MHz offensichtlich ein zur "Tieflage" der ϵ -Kurve gehöriger Teil erfaßt wurde. Der Übergang "Tieflage" $\rightarrow$ "Hochlage" ist um so mehr zu hohen Temperaturen verschoben, je geringer die Leitfähigkeit des Korninneren ist. Die Abnahme des $\tan \delta$ mit zunehmender Frequenz ist wegen $\tan \delta \propto 1/\omega$ bei Parallelschaltung von R und C zu erwarten. Bei Temperaturerhöhung und festgehaltener Frequenz verschieben sich die Kurven in Fig. 6.3 nach links. Bei $f = 1$ kHz wird nun der Übergang tatsächlich erreicht. Die gemessenen ϵ - und $\tan \delta$ -Verläufe sind Ausschnitte aus dem Übergangsbereich "Tieflage" $\rightarrow$ "Hochlage".

Durch die Untersuchungen ist die Existenz von Sperrschichten an den Korngrenzen noch nicht eindeutig bewiesen. Die Ergebnisse lassen aber die Vermutung zu, daß sich bei Dotierung

mit La, Nb oder Mn an den Korngrenzen Schichten ausbilden, deren elektrische Leitfähigkeit etwas geringer ist als die des Korninneren. Mögliche Ursachen für die Entstehung solcher Schichten werden in Kap. 6.3 näher diskutiert.

6.2.1.2 Hochtemperaturmessungen

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen wurden sowohl das Verfahren der Vierpunktmessung nach van der Pauw (siehe Kap. 5.4) als auch die Zweipunkt-Durchgangsmessung angewandt. Dabei wurde die in Fig. 6.5 dargestellte Probenhalterung verwendet.

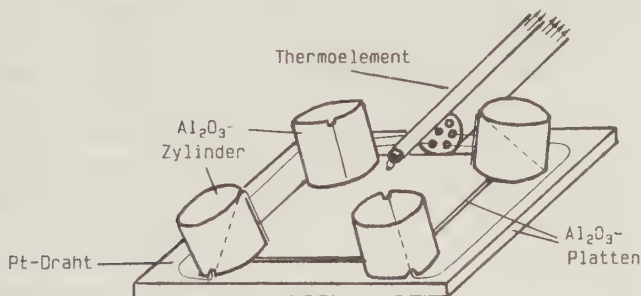


Fig. 6.5 Meßaufnahme für Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen

Bei der Vierpunktmessung war die Probe zwischen von vier konisch angeordneten Al₂O₃-Zylindern gehaltenen Pt-Drähten eingeklemmt. Zur Verbesserung des Übergangskontakts wurde an den Kontaktstellen jeweils ein kleiner Tropfen Pt-Paste aufgetragen. Bei der Zweipunktmessung wurde dieselbe Probenhalterung verwendet. Zur Kontaktierung wurden die Deckflächen der Probe mit Pd-Paste versehen. Diese wurde bei 1200°C eingebrannt; gleichzeitig wurden kurze Pt-Drähte an die kontaktierten Flächen angesintert. Mit Hilfe dieser Drähte wurde die Probe mit den Stromzuführungen der Meßaufnahme verbunden. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement am Ort der Probe gemessen.

Diese Vorrichtung befand sich in einem Ofen, dessen Temperatur bei den Meßläufen in Schritten von $30^\circ \dots 50^\circ \text{C}$ erhöht bzw. erniedrigt wurde. Die Meßwertaufnahme erfolgte nach der Gleichgewichtseinstellung. Vorversuche hatten gezeigt, daß beim Aufheizen bzw. Abkühlen keine Hysterese der Widerstandswerte auftrat. So wurden Messungen im Temperaturbereich $200^\circ \dots 1200^\circ \text{C}$ durchgeführt. Unterhalb von 200°C waren die Proben so hochohmig, daß Störungen, z.B. durch nicht abgeschirmte Zuleitungen, die Messungen verfälschten.

Da sich der elektrische Widerstand im untersuchten Temperaturbereich um viele Dekaden verändert, konnte bei der Vierpunktmessung der aufgeprägte Strom nicht konstant gehalten werden. Es wurde aber darauf geachtet, daß er 5 mA nicht überschritt. Die entsprechenden Spannungen lagen in der Größenordnung 5 V. Im Fall der Zweipunktmessung wurde der Widerstand bei hohen Temperaturen mit einem Digitalmultimeter (Testspannung 3 V), bei niedrigeren Temperaturen mit einem Teraohmmeter (Testspannung 50 V, Meßdauer 120 s) ermittelt.

Die Ergebnisse der Messungen an undotiertem B_6T_{17} sind in Fig. 6.6 dargestellt. Dieser Plot enthält die nach dem Zweipunkt- und Vierpunktverfahren ermittelten Kurven. Bei hohen Temperaturen brachten beide Verfahren sehr gut übereinstimmende Ergebnisse. Von ca. 800°C abwärts jedoch biegt die van-der-Pauw-Kurve ab und zeigt keine Änderung des Widerstands mit der Temperatur mehr an. Aus meßtechnischen Gründen war das van-der-Pauw-Verfahren bei zu hohen Widerständen nicht mehr anwendbar. Im folgenden werden daher nur noch die Ergebnisse der Zweipunktmessungen diskutiert.

Im Fall intrinsischer Leitfähigkeit ($n = p$) ist die Eigenleitungskonzentration der Ladungsträger n_i gegeben durch:

$$(6.2) \quad n_i = \sqrt{\bar{n}p} = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

mit m_p, m_n = effektive Masse von Elektron und Loch
 h = PLANCK'sches Wirkungsquantum
 E_g = Bandabstand

Die zugehörige Leitfähigkeit σ_i ist damit:

$$(6.3) \quad \sigma_i = en(\mu_p + \mu_n) =$$

$$2e \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4} \exp \left(- \frac{E_g}{2kT} \right) (\mu_n + \mu_p)$$

mit μ_n und μ_p = Beweglichkeit von Elektronen und Löchern.

Bei großem Bandabstand kann man die Temperaturabhängigkeit des Faktors $T^{3/2}$ sowie von μ_p und μ_n gegenüber der e-Funktion vernachlässigen. Die Steigung der Geraden im Arrheniusplot gibt dann den halben Bandabstand an.

$$(6.4) \quad \ln \sigma_i = \text{const} - \frac{E_g}{2kT}$$

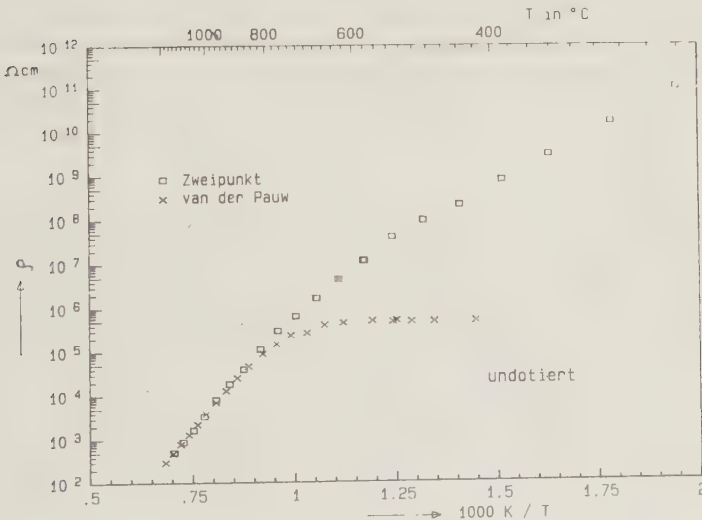


Fig. 6.6 Arrheniusplot des spezifischen Widerstands von undotierter $BaTi_3O_7$ -Keramik

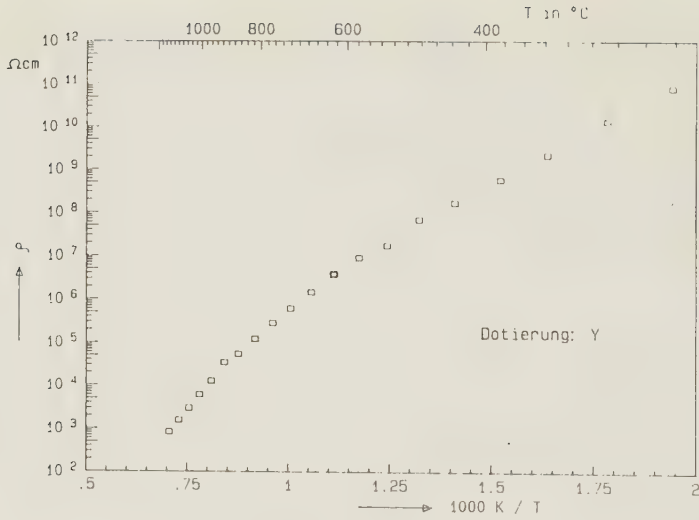


Fig. 6.7

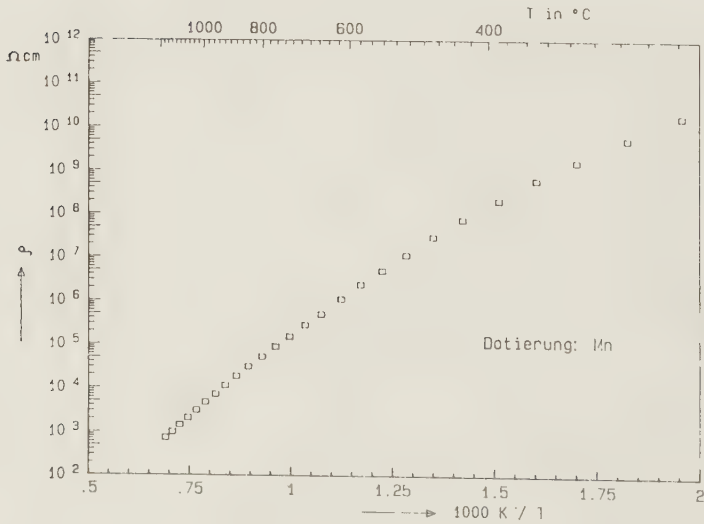


Fig. 6.8

Arrheniusplots des spezifischen Widerstands von Y- und Mn-dotierter B_6T_{17} -Keramik

Ein Least-Squares-Fit ergab für das Geradenstück eine Aktivierungsenergie von $207 \text{ kJ/mol} \hat{=} 2.16 \text{ eV}$. Der Bandabstand beträgt nach Gl. (6.4) somit etwa 4.3 eV . Der Einfluß der Beweglichkeit wird in Kap. 6.3 weiter diskutiert.

Unterhalb von ca. 600°C ergibt sich im Arrheniusplot der Fig. 6.6 ebenfalls ein linearer Zusammenhang. Dieses Geradenstück dürfte auf einen Störterm zurückzuführen sein, hervorgerufen durch Akzeptorverunreinigungen der Rohstoffe (nach CHAN und SMYTH [90] haben die in den Bariumtitanatrohstoffen vorkommenden Verunreinigungen eher Akzeptor- als Donatorcharakter) oder durch Metallionenleerstellen. Handelt es sich um einen Akzeptorterm, ist er hochliegend, d.h. es sind hohe Temperaturen erforderlich, um ihn zu aktivieren. Die Dissoziation der Akzeptoren ist wahrscheinlich noch nicht vollständig abgeschlossen, wenn durch die Eigenleitung mehr Ladungsträger freigesetzt werden als durch den Störterm.

Die Kurve von Y-dotiertem BaTi_3 (Fig. 6.7) hat dasselbe Aussehen wie die des undotierten Materials. Die Steigungen der Geradenstücke stimmen überein. Im Bereich der Eigenleitung ist die Leitfähigkeit bei Y-Dotierung geringfügig schlechter. Der Übergang von Störleitung zur Eigenleitung erfolgt bei etwas höherer Temperatur.

Bei der Dotierung mit Mn (Fig. 6.8) liegt der Übergang zur Eigenleitung noch höher. Er wurde bei der Messung ($T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$) wahrscheinlich nicht mehr erfaßt. Im Bereich niedrigerer Temperaturen ist der Graph keine Gerade mehr. Dies kann dadurch zustandekommen, daß mehrere Terme wirksam sind. Dabei handelt es sich wohl um den Mn-Term und den auch in der undotierten Probe vorhandenen Störterm. Durch die aufgrund der Mn-Dotierung höhere Akzeptorkonzentration ist die Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen höher als im Fall der undotierten Probe.

Bei den mit La und Nb dotierten Proben (Fig. 6.9, 6.10) wird der Zustand der intrinsischen Leitung innerhalb des unter-

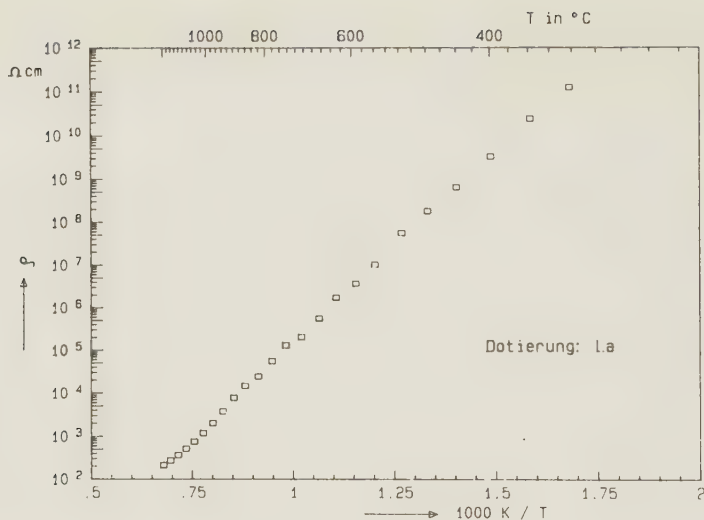


Fig. 6.9

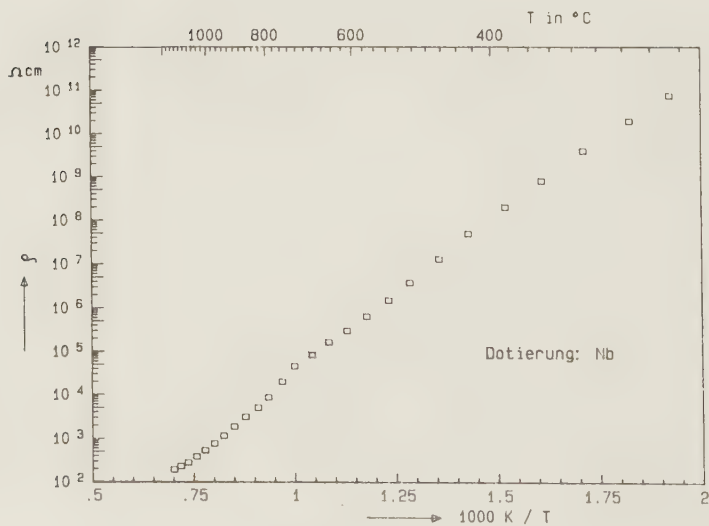


Fig. 6.10

Arrheniusplots des spezifischen Widerstands von Nb- und La-dotierter B_6T_{17} -Keramik

suchten Temperaturbereichs ebenfalls nicht erreicht. Die Dissoziation der Störstellen erfordert auch hier hohe Temperaturen. Die entsprechenden Donatortermine liegen tief: Eine Approximation aller Punkte oberhalb von 270°C erbrachte eine Aktivierungsenergie von 1.3 eV für Nb- und 1.7 eV für La-Dotierung. Die Nb-dotierte Probe hat oberhalb von 400°C die beste Leitfähigkeit aller untersuchten Proben. Die auf die Akzeptorverunreinigungen zurückführbare Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen wird hier wohl durch die Donatoren vergiftet.

6.2.2 Reduktionsversuche an Y-dotierten Proben

Durch Reduktionsversuche läßt sich überprüfen, ob eine Dotierungssubstanz elektrisch wirksam in das Wirtsgitter eingebaut wird. Die von HANKE [63] für BaTiO₃ dargelegten Zusammenhänge gelten in gleicher Weise für BaTi₁₇O₄₀.

Für die Konzentration neutraler Sauerstoffleerstellen in Ba₆Ti₁₇O₄₀ gilt folgendes Massenwirkungsgesetz:

$$(6.5) \quad [V_O] = k_0 p_{O_2}^{-1/2} \quad O_2 \rightleftharpoons V_O + 1/2 O_2$$

Die Konstante K₀ ist exponentiell von der Temperatur abhängig. Die Dissoziation der neutralen Leerstellen in einfach und zweifach geladene Leerstellen ist durch zwei weitere Massenwirkungsgesetze beschreibbar:

$$(6.6) \quad [V_O^\bullet] \cdot n = K_1 [V_O] \quad V_O \rightleftharpoons V_O^\bullet + e'$$

$$(6.7) \quad [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot n = K_2 [V_O^\bullet] \quad V_O^\bullet \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + e'$$

Die Konstanten K₁ und K₂ sind über Aktivierungsenergien Q_i von der Temperatur abhängig:

$$(6.8) \quad \begin{aligned} K_1 &= N_C \exp (- Q_1/kT) \\ K_2 &= N_C \exp (- Q_2/kT) \end{aligned}$$

mit N_C = effektive Zustandsdichte im Leitungsband

Erhöht man durch Zugabe von n-Dotierung die Konzentration der freien Ladungsträger, verschiebt sich das Gleichgewicht in Gl. (6.7) in Richtung ungeladener Sauerstoffleerstellen. Nach Gl. (6.6) ist deren Zahl aber nur vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur abhängig. Da der p_{O_2} konstant gehalten wird, müssen V_O vernichtet werden, damit ihre Zahl konstant bleibt. Der Einbau von Donatoren bewirkt eine Abnahme der $[V_O^\bullet]$ und $[V_O^{\bullet\bullet}]$ bei gleichzeitiger Konstanz von $[V_O]$. Die Gesamtkonzentration der Sauerstoffleerstellen

$$(6.9) \quad [V_O]_{\text{ges}} = [V_O] + [V_O^\bullet] + [V_O^{\bullet\bullet}]$$

nimmt also ab. Umgekehrt führt der Einbau von Akzeptoren zu einer Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration der Sauerstoffleerstellen. Der elektrisch wirksame Einbau von Dotierung läßt sich also durch die Veränderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration nachweisen.

Deshalb wurden Reduktionsversuche an dotierten (0.2 % Y) Keramiken mit einem Ba:Ti-Verhältnis von 1:1.01 ... 1:1.5 und 1:2.83 durchgeführt. Probenpräparation und experimentelle Technik waren mit den in Kap. 5.3 beschriebenen Verhältnissen identisch. Die Reduktionstemperatur betrug bei allen Versuchsläufen 1030°C, die Reduktionszeiten, d.h. die Haltezeiten im Formiergasstrom bei konstanter Temperatur, variierten zwischen 5 h und 96 h.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 6.11 dargestellt. Fig. 6.12 zeigt zum Vergleich dazu noch einmal die Werte der undotierten Proben. Die Ergebnisse der beiden Probenserien unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Auch bei den dotierten Proben liegen die Werte der Scheiben, die ihren maximalen Gewichtsverlust bereits erreicht haben, auf einer Geraden. Bei kürzeren Reduktionszeiten wird dieser Zustand besonders bei den Ti-reicheren Zusammensetzungen nicht erreicht. Wie bereits diskutiert, kann aus der Extrapolation der Gleichgewichtsgeraden auf 100% die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Gleichgewichtsfall des einphasigen

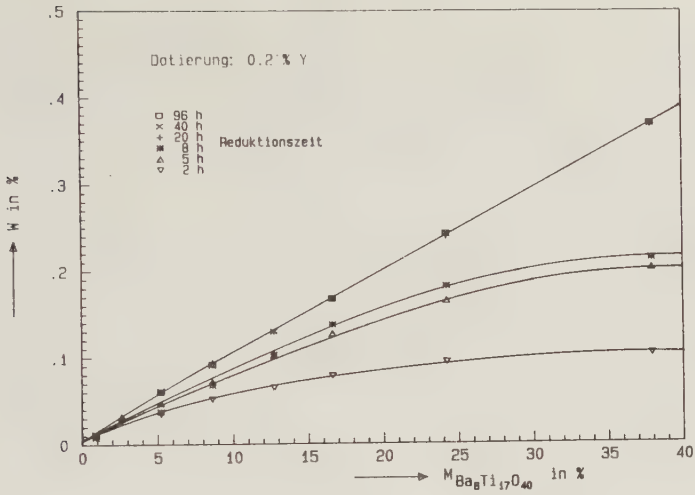


Fig. 6.11

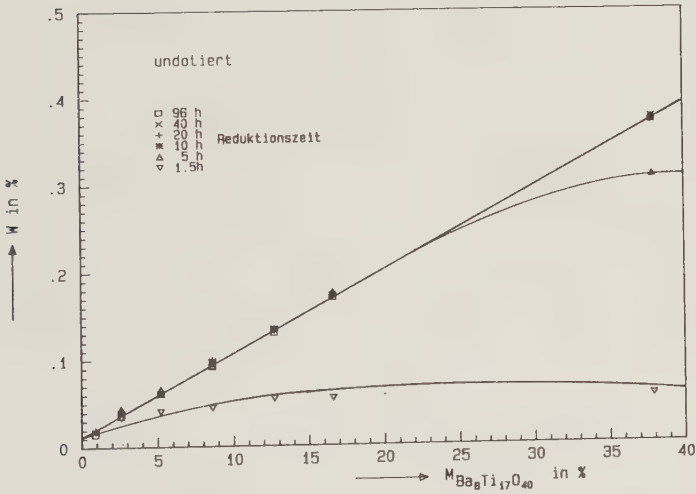


Fig. 6.12

Relativer Gewichtsverlust W als Funktion des Gewichtsanteils Ba_8Ti_{17} bei dotierten und undotierten Proben

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ gewonnen werden. Die Auswertung der Meßwerte zeigt, daß die Steigung bei dotierten und bei undotierten Proben übereinstimmt. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in B_6T_{17} wird durch die Zugabe von Y also nicht meßbar beeinflusst.

Aus diesem Ergebnis darf noch nicht geschlossen werden, daß Y nicht in das B_6T_{17} -Gitter eingebaut wird. Wie oben dargelegt wurde, ist das entscheidende Kriterium für die Verschiebung der Gleichgewichte die Veränderung der Zahl der freien Ladungsträger. Wird z.B. nach Zugabe von n-Dotierung die Elektroneutralität nicht durch die Bildung freier Elektronen sondern durch Metallionenleerstellen erreicht, wird die Konzentration der Sauerstoffleerstellen dadurch nicht beeinflusst. Ob Y überhaupt eingebaut wird, wird in den folgenden Kapiteln noch näher untersucht.

In BaTiO_3 wird Y dagegen aller Erfahrung nach gelöst und wirkt als Donator. In Kap. 5 war gezeigt worden, daß der gemessene Gewichtsverlust bei Bariumtitanat mit kleinem TiO_2 -Überschuß sich zu etwa gleichen Teilen aus den Teilgewichtsverlusten der beiden Phasen BT und B_6T_{17} zusammensetzt. Im Bereich kleiner Anteile B_6T_{17} macht sich die Verringerung des Gewichtsverlusts der BT-Phase durch die Y-Dotierung auch im Gesamtmeßwert bemerkbar. Mit steigendem Gehalt an B_6T_{17} wird der Gehalt an BT gering und damit auch der Einfluß der Dotierung. Das beschriebene Verhalten zeigt sich in Fig. 6.11 in einem Abbiegen der Kurve von der Gleichgewichtsgeralen bei kleinem Anteil B_6T_{17} .

6.2.3 Mikrosondenuntersuchungen

Neben den Messungen der Eigenschaftsänderungen, die sich für B_6T_{17} aus der Zugabe von Dotierung ergeben, wurden auch mikroanalytische und phasenanalytische Untersuchungen durchgeführt. Dabei sollte die Frage beantwortet werden, ob sich diese Substanzen vollständig im Wirtsgitter lösen oder ob eventuell Anreicherungen bzw. eigene Phasen zu beobachten sind. Die Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse (EMPA) wurden an polierten Querschliffen der gesinterten Scheiben vorgenommen.

Fig. 6.13 zeigt das Gefüge einer Y-haltigen B_6T_{17} -Probe. Neben einer Phase, die Ti-reicher ist als B_6T_{17} (wahrscheinlich B_4T_{13}) ist eine Y-reiche Phase erkennbar. Bei dieser Phase handelt es sich vermutlich um $Y_2Ti_2O_7$. In B_6T_{17} selbst ist kein Y nachweisbar (die Nachweisgrenze liegt bei ca. 0.1%). In B_4T_{13} dagegen ist Y nachweisbar. Ähnliche Verhältnisse gelten für die bei 1250°C gesinterten BT+T-Proben (Fig. 6.14). Hier liegen globulare B_6T_{17} -Körner in einer Perowskitmatrix vor. Die Matrix enthält Y. Ob die Dotierung bereits in die $BaTiO_3$ -Körner eingebaut ist oder etwa fein verteilt an den Korngrenzen vorliegt, ist wegen der begrenzten Ortsauflösung der EMPA nicht eindeutig entscheidbar. In den B_6T_{17} -Körnern ist Y nicht nachweisbar. Diese Aussagen gelten in gleicher Weise für 3 % und 20 % TiO_2 -Überschuß. Fig. 6.15 zeigt einen intergranularen Zwickelbereich einer BT+T-Keramik, die bei 1400°C gesintert wurde. Die Perowskitphase enthält wiederum Y; in der Hauptphase des Zwickels (B_6T_{17}) ist Y nicht nachweisbar. Im Zwickel existiert aber noch eine zweite Phase, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $Y_2Ti_2O_7$ ist. Auch hier sind die Ergebnisse nicht vom TiO_2 -Überschuß abhängig. Unterschiedlich sind lediglich die Korngröße des Perowskits und das Verhältnis der Volumina von Korn und Zwickel. Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß Y weder durch Festkörpperreaktion noch durch Schmelzphasenbildung und Wiederauscheidung meßbar in das B_6T_{17} -Gitter eingebaut wird.



Fig. 6.13

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Y-reiche Phase

Ti-reiche Phase

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40} + 0.005 \text{ Y}_2\text{O}_3$
 $1270^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$

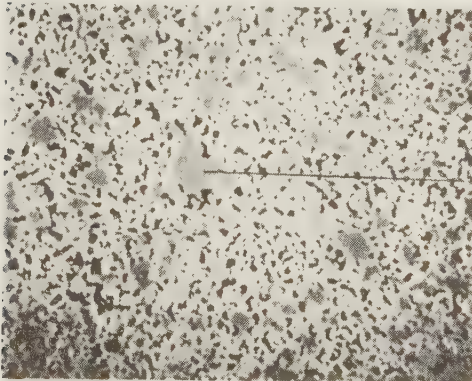


Fig. 6.14

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

$\text{BaTiO}_3 + 0.2 \text{ TiO}_2$
 $+ 0.001 \text{ Y}_2\text{O}_3$
 $1250^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$



Fig. 6.15

Perowskit

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Y-reiche Phase

$\text{BaTiO}_3 + 0.03 \text{ TiO}_2$
 $+ 0.001 \text{ Y}_2\text{O}_3$
 $1400^\circ\text{C} / 30 \text{ min}$

10 μm

In den Mn-haltigen Proben (Einwaage: B_6T_{17}) liegen neben der Hauptphase mit einem Ba:Ti-Verhältnis von 1:2.83 auch einige Perowskitkörner vor. Beide Phasen haben ungefähr den gleichen Mn-Gehalt. Mn wird also offensichtlich recht gut in B_6T_{17} eingebaut.

Die La- bzw. Nb-dotierten Proben enthalten neben B_6T_{17} auch größere Mengen B_4T_{13} . Die zum Ausgleich der Stöchiometrie notwendige Ba-reiche Phase konnte durch Mikroanalyse nicht gefunden werden. Der Nb-Gehalt ist in B_6T_{17} etwa um Faktor 2 höher als in B_4T_{13} . Eine Anreicherung von Nb, z.B. in einer Nb-reichen Phase, existiert nicht. In der La-haltigen Probe ist La in B_6T_{17} und B_4T_{13} gerade noch nachweisbar. Die Hauptmenge des zugegebenen La findet sich in einer stark La-haltigen Phase. Diese hat die Zusammensetzung $La_2Ti_2O_7$, ein Material mit Pyrochlorstruktur, das als NDK-Masse (= High Q) Verwendung findet.

Die beiden A-Platz-Dotierungen (La,Y) scheinen in B_6T_{17} nicht bzw. schlecht löslich zu sein, wohingegen die B-Platz-Dotierungen (Nb,Mn) vollständig in das Gitter eingebaut werden. Ob sich eine Dotierungssubstanz homogen im Wirtsgitter löst, oder ob sie in irgendeinem Gefügebestandteil angereichert ist, hängt nicht nur von der Löslichkeit des Dotierstoffes in der Matrix ab. Auch die (u. a. von der Partikelgrößenverteilung abhängige) Mischbarkeit der Rohstoffe und die Beweglichkeit der Ionen bei hohen Temperaturen spielen eine entscheidende Rolle.

Die Partikelgrößenverteilungen der Rohstoffe (Siehe Fig. 3.3) zeigen eine relativ glatte einhöckerige Verteilung bei Y- und Nb-Oxid, eine ausgeprägt bimodale Verteilung bei La- und Mn-Oxid. Die Anwesenheit von Teilchen $>20 \mu m$ läßt bei La-, Mn-, und Nb-Oxid eine Anreicherung möglich erscheinen. Im Falle des Nb- und Mn-Oxids ist die Beweglichkeit offensichtlich so groß, daß evtl. vorhandene Inhomogenitäten während des Sinterns ausgeglichen werden können. Die Anreicherung des La ist möglicherweise auf ein verfahrenstechnisches Problem zurück-

zuführen, bei Y dagegen ist wohl die geringe Löslichkeit der Grund für den Nichteinbau. Ob das unterschiedliche Verhalten von B_6T_{17} gegenüber A-Platz- und B-Platz-Dotierungen typisch ist, kann durch die vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden.

6.2.4 Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie wurden die in den Proben vorliegenden Phasen identifiziert. Dabei wurde besonders auf die Anwesenheit von $BaTiO_3$ geachtet, das als ferroelektrische Phase erheblichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften haben kann. Zusätzlich wurde versucht, den Einbau von Dotierungssubstanzen durch die Veränderung der Gitterparameter des B_6T_{17} zu überprüfen. Die Meßläufe wurden in einem Guinier-Diffraktometer mit bewegter Probe gefahren (siehe Kap. 5.2.1) Die Geschwindigkeit betrug $1^\circ/\text{min}$, die Schrittweite war $2\theta = 0.02^\circ$.

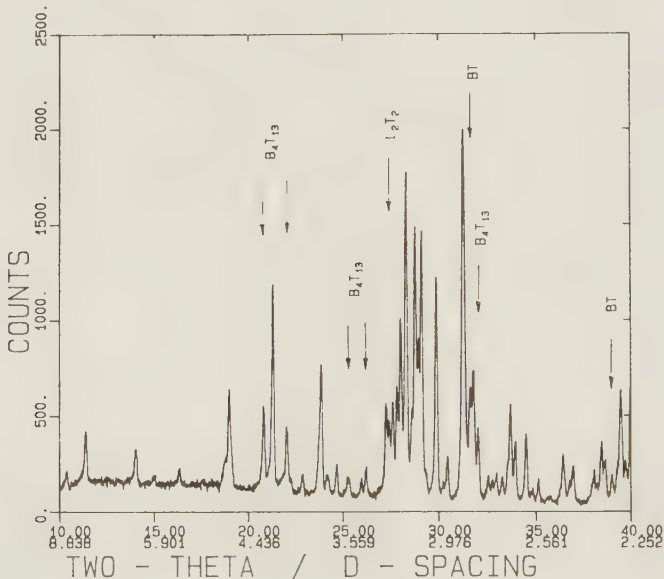


Fig. 6.16 XRD-Spektrum von keramischem $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ dotiert mit 1 % La

Die Messungen zeigten, daß neben der Hauptphase B_6T_{17} hauptsächlich B_4T_{13} und in wenigen Fällen BT vorlag. Ein typisches Diffraktogramm (hier für das La-dotierte Material) ist in Fig. 6.16 dargestellt. In ihm sind die Linien, die nicht zu B_6T_{17} gehören, entsprechend gekennzeichnet. Die Identifizierung anderer Phasen ist nicht einfach, da das Spektrum von B_6T_{17} besonders im Bereich $2\theta = 30^\circ$, in dem alle Bariumtitanatphasen ihre Hauptlinie haben, sehr linienreich ist. So kommt es zu vielen Überlagerungen. Die Hauptlinie von $BaTiO_3$ erscheint als kleiner Peak an der Flanke eines B_6T_{17} -Peaks. Schwächere Linien dieser Phase sind nicht erkennbar. Die Hauptlinie von B_4T_{13} liegt im Liniencluster zwischen $2\theta = 27^\circ$ und $2\theta = 30^\circ$, die zweitstärkste Linie fällt ebenfalls fast mit einer B_6T_{17} -Linie zusammen. Relativ gut erkennbar ist ein Peak bei $2\theta = 20.8^\circ$. Er liegt an einer Flanke eines B_6T_{17} -Peaks.

Eine grobe Abschätzung ergab, daß in den Y-, Nb- und La-dotierten Proben der Gehalt an B_4T_{13} (in dieser Reihenfolge) ca. 5 %, >5 % und ca. 10 % beträgt. Eine zum Ausgleich der Stöchiometrie notwendige Ba-reiche Phase, z.B. $BaTiO_3$, konnte nur in der La-haltigen Probe nachgewiesen werden (< 5 %). Diese Ergebnisse stimmen mit denen der EMPA-Untersuchungen gut überein. Die vermutete Zusammensetzung der La-reichen Phase wurde diffraktometrisch zu $La_2Ti_2O_7$ bestätigt. Die in der Mn-dotierten Probe enthaltene Perowskitphase konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Probe besteht nach XRD-Analyse einphasig aus B_6T_{17} .

In den gemessenen Spektren sind Peaks enthalten, die auf der B_6T_{17} -Karte der JCPDS-Kartei nicht verzeichnet sind. Sie passen allerdings auch zu keiner anderen in Frage kommenden Phase. Es ist deshalb anzunehmen, daß es sich um nicht indizierte B_6T_{17} -Peaks handelt. Die Tatsachen, daß das B_6T_{17} -Spektrum unvollständig indiziert ist und das (monokline) Gitter von vier Parametern bestimmt wird, machen auch eine qualitative Bestimmung der Veränderung der Gitterparameter aus der Veränderung von Beugungswinkeln unmöglich. Mit Hilfe der Röntgen-

diffraktometrie konnte somit nicht nachgeprüft werden, ob bestimmte Dotierungen in das B_6T_{17} -Gitter eingebaut werden oder nicht.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die Messung des Isolationswiderstands von Proben mit verschiedenen Dotierungen hatte ergeben, daß die Zugabe von Dotierungssubstanzen in keinem Fall zur Ausbildung von halbleitenden Eigenschaften in B_6T_{17} führte. Vielmehr verringerte sich der Isolationswiderstand um maximal zwei Zehnerpotenzen. Als Ursachen für dieses Verhalten kommen folgende Möglichkeiten in Frage:

- Die Löslichkeit des B_6T_{17} für die Dotierungssubstanzen ist extrem klein. Die angebotenen Fremdstoffe werden nicht in das B_6T_{17} -Gitter eingebaut, sondern bilden eine eigene isolierte und deshalb elektrisch kaum wirksame Phase.
- Es existieren Sperrschichten an den Korngrenzen, die ähnlich wirken wie beim Sperrschichtkondensator.
- Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist gering.
- Die Terme der Dotierungen liegen so, daß die Raumtemperatur zur Aktivierung nicht ausreicht.
- Der Einbau der Dotierung führt nicht zur Bildung von freien Ladungsträgern, sondern es erfolgt Leerstellenkompensation

Die EMPA-Untersuchungen zeigten, daß Mn und Nb gut in das B_6T_{17} -Gitter eingebaut werden. Im Fall des La kommt es zwar zur Bildung einer La-reichen Phase, doch auch hier ist ein Einbau noch nachweisbar. Bei diesen Substanzen ist das beobachtete elektrische Verhalten nicht dadurch zu erklären, daß sie nicht in B_6T_{17} -Gitter eingebaut werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei Y. Von sämtlichen untersuchten Eigenschaften weicht nur der Isolationswiderstand geringfügig von den Werten der undotierten Proben ab. Y hat für eine A-Platz-Dotierung einen relativ kleinen Ionenradius. Die Erfahrung zeigt, daß Y in $BaTiO_3$ tatsächlich auf dem A-Platz eingebaut wird. Es wäre aber durchaus denkbar, daß Y in

B₆T₁₇ gleichermaßen auf dem A- und B-Platz eingebaut wird, was zu elektrischer Kompensation führen würde. Nach den Mikrosondenuntersuchungen wird Y aber überhaupt nicht (in nachweisbarer Menge) eingebaut. Deshalb hat die Zugabe auch keine Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Proben.

In Kap 6.2.1 war gezeigt worden, daß in den Proben, in die n-Dotierung tatsächlich eingebaut wird, Sperrschichten existieren. Daß auch das Korninnere nicht gut leitet, konnte durch Mikrokontaktmessungen an Körnern, deren Größe im mm-Bereich lag, gezeigt werden. Bei allen Proben war der Widerstand höher als der Widerstand der Meßapparatur. Die Ausbildung von intergranularen Sperrschichten kommt somit als alleinige Ursache der geringen Gleichstromleitfähigkeit nicht in Frage.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in B₆T₁₇ ist nicht explizit bekannt. So kann die Möglichkeit vorläufig nicht ausgeschlossen werden, daß zwar genügend Ladungsträger vorhanden sind, daß aber aufgrund ihrer sehr geringen Beweglichkeit die Leitfähigkeit sehr klein ist. Nb⁵⁺ und La³⁺ sind potentielle n-Dotierungen. Da es keine Rolle spielt, ob die Ladungsträger (Elektronen) von n-Dotierung oder von Sauerstoffleerstellen stammen, können Vergleiche mit den Verhältnissen bei undotierten reduzierten Proben (Kap. 5.4) angestellt werden. Im Fall elektronischer Leitung gilt:

(6.10)

$$\sigma = e \mu_n n$$

e = Elementarladung

n = Elektronenkonzentration

μ_n = Beweglichkeit der Elektronen

μ_n und n sind temperaturabhängig:

(6.11)

$$\mu_n = \mu_0 T^x \exp \left(- \frac{E_\mu}{kT} \right)$$

$$(6.12) \quad n \propto \exp \left(- \frac{E_D}{2kT} \right)$$

E_μ = Aktivierungsenergie der Beweglichkeit

μ_0 = Konstante

E_D = Abstand Donatorterm - Unterkante Leitungsband

Es gilt also allgemein:

$$(6.13) \quad \sigma \propto \exp \left(- \frac{E_D}{2kT} \right) \exp \left(- \frac{E_\mu}{kT} \right) T^x$$

Macht man für die undotierten reduzierten Proben die Annahme $[V_0]_{\text{ges}} = [V_0^*] = n$, d.h. vollständige Dissoziation schon bei Raumtemperatur, ist die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur nur noch von μ abhängig. Vernachlässigt man den Vorfaktor T^x , was bei großen Exponenten E_μ (hopping-Leitung) und in kleinen Temperaturintervallen zulässig ist, ist die aus dem Arrheniusplot $\ln \sigma = f(1/T)$ bestimmte Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit E_σ gleich der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerbeweglichkeit: $E_\mu = E_\sigma = 0.15$ eV. Für den Fall der n-Dotierungen kann man somit nach Gl. (6.13) die Energie E_D abschätzen: $E_D = E_\sigma - 2E_\mu$. Für die Nb-Dotierung erhält man so $E_D = 1.0$ eV, für La-Dotierung $E_D = 1.4$ eV.

Diese Überlegungen zeigen, daß der Einfluß der Beweglichkeit nicht so groß ist, daß er für den hohen Isolationswiderstand verantwortlich gemacht werden kann. Die Aussagen gelten allerdings nur, wenn die oben gemachte Annahme zutrifft. Für Mn-Dotierung, d.h. p-Leitung, können die Daten aus den Messungen an den undotierten reduzierten Proben nicht verwendet werden, da im allgemeinen $\mu_p \neq \mu_n$. Die abgeschätzten Lagen der Donatortermine passen zu der schlechten Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Wegen der hohen

Aktivierungsenergien gelangen nur wenige Ladungsträger in das Leitungsband. Obwohl dies nur für den Fall der n-Dotierung diskutiert wurde, wird angenommen, daß bei p-Dotierung ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Es ist die Frage zu stellen, ob es sich bei den abgeschätzten Term-lagen tatsächlich um die Dotierungsterme handelt. Erfolgt die Wahrung der Elektroneutralität ganz oder teilweise durch Bildung von Leerstellen, werden neue Niveaus eingeschoben. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bezieht sich dann auf die Aktivierung dieser Terme. Dies kann zu schlechter Leitfähigkeit führen, obwohl die wahren Donator- bzw. Akzeptorterm-e nur knapp unter dem Leitungsband bzw. dicht oberhalb des Valenzbandes liegen.

Kompensierende Leerstellen sind Metallionenleerstellen bei n-Dotierung und Sauerstoffleerstellen bei p-Dotierung. Ein Modell, das die Temperaturabhängigkeit der Defekte in B_6T_{17} beschreibt, ist nicht bekannt. Es ist aber durchaus denkbar, daß wie bei $BaTiO_3$ auch hier die Zahl der Metalleerstellen mit sinkender Temperatur zunimmt. Eine Anreicherung der Leerstellen an den Korngrenzen könnte zu den beobachteten Sperrschichteffekten führen und das deutlich veränderte Verhalten der n-dotierten Proben bei der ϵ -Messung erklären. Theoretisch sind bei B_6T_{17} im Gegensatz zu $BaTiO_3$ wegen der geringen Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen auch Anreicherungen dieser Leerstellensorte denkbar. Über die Bedingungen, die in oxidierender Atmosphäre zur Bildung von Sauerstoffleerstellen führen, ist jedoch nichts bekannt.

7. Schlußbetrachtungen

Die in den vorangehenden Kapiteln dargestellten Untersuchungen zeigten, daß die Phase $\text{Ba}_6\text{T}_{17}\text{O}_{40}$ in "reiner", d.h. undotierter Form ein hochisolierendes Material ist, dessen dielektrischen Eigenschaften typisch sind für eine nicht ferroelektrische TiO_2 -haltige Keramik: Die Permittivitätszahl liegt relativ hoch, der Verlustfaktor ist kleiner 10^{-4} , der Temperaturkoeffizient leicht negativ. Wird B_6T_{17} mit Substanzen dotiert, wie sie bei Kaltleitern üblich sind, wird dieses Material nicht halbleitend. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Elektroneutralität durch Bildung von Leerstellen (bei n-Dotierung: Metallionen-Leerstellen, bei p-Dotierung: Sauerstoffleerstellen) erreicht wird. Die dielektrischen Eigenschaften der dotierten Keramiken zeigen Besonderheiten im Temperatur- und Frequenzgang, was auf die Ausbildung schwacher Sperrschichten an den Korngrenzen schließen läßt. Voraussetzung dafür ist, daß die Dotierungssubstanz überhaupt in das B_6T_{17} -Gitter eingebaut wird. Insgesamt bewirkt die Zugabe der untersuchten Dotierungen nur unerhebliche Änderungen der elektrischen Eigenschaften.

Ein wesentlich stärkerer Einfluß geht vom Sauerstoffpartialdruck aus. B_6T_{17} bildet unter reduzierenden Bedingungen Sauerstoffleerstellen und wird dadurch halbleitend. Die so erreichte Leitfähigkeit ist vergleichbar mit der von reduziertem BaTiO_3 . Die Zahl der Sauerstoffleerstellen, die durch Reduktion geschaffen werden, kann so groß werden, daß das Kristallgitter von B_6T_{17} instabil wird, und sich eine neue Phase bildet, die nur unter stark reduzierenden Bedingungen stabil ist. Von besonderer Wichtigkeit ist das Ergebnis, daß einerseits B_6T_{17} wesentlich mehr Sauerstoffleerstellen bilden kann als BaTiO_3 und daß andererseits die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffleerstellen in B_6T_{17} um Größenordnungen niedriger ist als in BaTiO_3 . Dadurch können sich interessante Auswirkungen auf die Einstellung von Gleichgewichten in BaTiO_3 -Keramik mit TiO_2 -Überschuß ergeben.

Diese wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sollen nun im Hinblick auf PTC- und Kondensatorkeramik diskutiert werden.

Der spezifische Widerstand der Phase B_6T_{17} ist im oxidierten Zustand um Größenordnungen höher als der spezifische Heißwiderstand eines Kaltleiters. Welcher Anteil des Gesamtwiderstands auf die zweite Phase zurückzuführen ist, ist davon abhängig, wie diese im Gefüge vorliegt. Kleine, unzusammenhängende Inseln einer isolierenden Zweitphase wirken wie Poren, d.h. sowohl Heiß- als auch Kaltwiderstand werden etwas erhöht. Umhüllt die Zweitphase mit zunehmender Menge immer mehr die Perowskitkörner, sollte dadurch besonders der Kaltwiderstand ansteigen. Diese Erhöhung wird aber nach [33,34] dadurch teilweise kompensiert, daß die wirksame Dichte der Akzeptoren an der Kornoberfläche mit zunehmender Menge an Sekundärphase abnimmt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen die Vermutung zu, daß dieser Effekt auf die Behinderung der Sauerstoffdiffusion zurückzuführen ist. Diese Mechanismen spielen aber erst bei höherem Gehalt an Ti-reicher Phase eine wichtige Rolle.

Ob die Sekundärphase auch bei einem TiO_2 -Überschuß von nur wenigen Prozent die Perowskitkörner in einer 0.1 ... 1 μm dicken Schicht umgibt, wie bei dem Kaltleitermodell des Heteroübergangs gefordert (zitiert in Kap. 2.3), kann nicht allgemein beantwortet werden. An Keramiken, die in ihrer Zusammensetzung den in dieser Arbeit untersuchten Massen entsprachen, wurden derartige Schichten nicht beobachtet. Aufgrund der elektrischen Eigenschaften von B_6T_{17} ist es ebenfalls als unwahrscheinlich anzusehen, daß es sich bei der in [18] erwähnten Zwischenschicht um diese Phase handelt. Die Permittivitätszahl von B_6T_{17} liegt zwar in dem für die Kornrenzphase angegebenen Bereich, die beschriebene Abnahme um 40% bei einem Temperaturanstieg von 120^0 auf 160^0 C wurde aber nicht beobachtet. Die Abnahme ist bei B_6T_{17} etwa eine Größenordnung geringer.

Die Permittivitätszahl von Kondensatorkeramik wird durch die Sekundärphase herabgesetzt. Wie die Mischungsversuche zeigen, folgt die Abnahme nicht einer logarithmischen Mischungsregel, sondern geschieht langsamer als erwartet. Durch die Sekundärphase werden die mit den Phasenumwandlungen des BaTiO_3 verbundenen Spitzenwerte der Permittivitätszahl erniedrigt, die Temperaturabhängigkeit von ϵ insgesamt verringert. Im technisch genutzten Bereich geringer TiO_2 -Überschüsse sind die Auswirkungen auf das Verhalten der Keramik aber relativ gering.

Die Tatsache, daß B_6T_{17} unter reduzierenden Bedingungen (z.B. Atmosphäre oder Metallschmelze) Sauerstoffleerstellen in großer Zahl bildet, bringt insbesondere beim Vielschichtkondensator Probleme mit sich. Wegen der kleinen Diffusionskonstanten geht die Reduktion dieser Phase zwar relativ langsam vor sich. Die Reduktion dünner Oberflächenschichten der Sekundärphase reicht aber aus, um den Verlustfaktor zu erhöhen, auch wenn der Gesamtwiderstand der Probe dadurch nur unwesentlich verändert wird. Um die Reduktionsanfälligkeit der Keramik gering zu halten, ist es notwendig, bei der Herstellung mit wenig TiO_2 -Überschuß zu arbeiten. Keramiken mit BaO -Überschuß sind zwar schwerer zu reduzieren, sind wegen der Unbeständigkeit von Ba_2TiO_4 aber gegenüber Feuchtigkeit instabil.

Neben den diskutierten Einflüssen der Ti-reichen Sekundärphase auf die Eigenschaften von BaTiO_3 -Keramik mit TiO_2 -Überschuß gibt es eine indirekte Wirkung durch die Beteiligung der aus BaTiO_3 und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ gebildeten Flüssigphase an der Gefügeentstehung. Die Perowskitkorngröße ist für die Eigenschaften der BaTiO_3 -Keramik von entscheidender Bedeutung. Bei PTC-Keramik und bei Sperrschichtkondensatoren ist sie bestimmend für die Zahl der wirksamen Sperrschichten; bei "Normaldielektrika" wird durch die Unterdrückung der spontanen Polarisierung die Permittivitätszahl erhöht und ihre Temperaturabhängigkeit verringert.

Anomales Kornwachstum wurde beim Sintern sowohl oberhalb als auch unterhalb der eutektischen Temperatur bisher nur bei Keramiken mit TiO_2 -Überschuß beobachtet. Die Menge der Sekundärphase beeinflusst, wie in dieser Arbeit gezeigt, das anomale Kornwachstum in den beiden genannten Temperaturbereichen unterschiedlich. Der genaue Einfluß der Einflußnahme der Ti-reichen Phase in fester wie in flüssiger Form ist noch nicht endgültig geklärt. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse stellen nur einen weiteren Beitrag zur Diskussion über dieses Thema dar.

Solange der TiO_2 -Überschuß einige Prozent nicht übersteigt, beeinflusst die Mitwirkung der Ti-reichen Phase bei Sintern und Kornwachstum die elektrischen Eigenschaften der Keramik wesentlich stärker als ihre Anwesenheit in der Probe nach dem Sintern. Weiterführende Arbeiten, die sich mit einer quantitativen Untersuchung des Kornwachstums und der Kornwachstumsmechanismen besonders beim Flüssigphasensintern von BT+T beschäftigen, sind daher von Interesse. Eine andere wichtige Rolle spielt die Sekundärphase unter reduzierenden Bedingungen, vor allem dann, wenn sie in höherer Konzentration in der Probe vorliegt. Bemerkenswert sind dabei die Unterschiede in den Sauerstoffleerstellenkonzentrationen und Diffusionskonstanten zwischen BaTiO_3 und B_6T_{17} . Die sich daraus ergebenden Folgen verdienen ebenfalls eine nähere Untersuchung.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden an Modellmassen die physikalischen Eigenschaften von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ als reiner Phase und von BaTiO_3 -Keramik, die aufgrund des eingewogenen TiO_2 -Überschusses diese Phase enthält, untersucht. Besonderes Interesse galt dabei der Entstehung der Sekundärphase in der Keramik, der Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch diese Phase mit und ohne Zugabe von Dotierung und dem Einfluß der Sekundärphase auf das Redoxverhalten der Keramik.

Die Vorgänge beim Calcinieren einer Pulvermischung BaCO_3 - TiO_2 wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse und der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Zusammensetzung einzelner Partikeln wurde durch die Mikrosonde festgestellt. An keramischen Scheiben, die unterhalb und oberhalb der eutektischen Temperatur gesintert wurden, wurden keramographische Untersuchungen durchgeführt.

Durch die Experimente konnte der in der Literatur beschriebene Ablauf der Reaktionen beim Calcinieren bestätigt werden. Weiterhin zeigte sich, daß die Festkörperreaktion, die zur Bildung von Ba_2TiO_4 führt, durch die Phasenumwandlung des BaCO_3 beschleunigt wird. Der eingewogene TiO_2 -Überschuß wird beim Calcinieren nur zu einem kleinen Teil in $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ umgesetzt. Der Rest verbleibt als reines TiO_2 oder in Form anderer Ti-reicher Phasen in der Masse. Dies ist auf die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen der Rohstoffe zurückzuführen. Erst beim Sintern wird $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ in vollem Umfang gebildet. Die Folge dieser Vorgänge ist, daß die Sekundärphase relativ grobkörnig in der Matrix verteilt ist.

Beim Sintern unterhalb der eutektischen Temperatur tritt anomales Kornwachstum umso häufiger auf, je mehr TiO_2 -Überschuß die Probe enthält. Wird oberhalb T_E gesintert, wird in undotierten Materialien anomales Kornwachstum bei umso tieferen Temperaturen beobachtet, je geringer die Menge an $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und damit an Flüssigphase ist. Die Perowskitkorngröße nimmt im gleichen Sinne zu.

Messungen an oxidierend gesintertem undotiertem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ergaben für dieses Material eine Permittivitätszahl von 54 und einen $\tan \delta < 10^{-4}$. Die Temperaturcharakteristik der Permittivitätszahl ist leicht negativ. Im Bereich 1kHz ... 1MHz ist ϵ nicht meßbar von der Frequenz abhängig. Der spezifische Isolationswiderstand dieser Proben liegt bei ca. $2 \cdot 10^{15} \Omega \text{cm}$. Die Permittivitätszahlen der Proben einer Mischungsreihe zwischen BaTiO_3 und $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ lassen sich durch Mischungsregeln nach NIESEL beschreiben. Dabei muß zwischen Einlagerungsgefüge, bei dem die Minoritätsphase inselförmig in die Majoritätsphase eingebettet ist, und Durchdringungsgefüge, bei dem sich die Phasen durchdringen, unterschieden werden.

Die Wirkung der Zugabe der Dotierungen Y, Nb, La, Mn auf keramisch hergestelltes $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ wurde durch verschiedene Verfahren untersucht. Die Leitfähigkeit wurde bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis zu 1200°C gemessen, die dielektrischen Eigenschaften zwischen -60° und 140°C . Mit Mikrosonde und Röntgendiffraktometer wurde überprüft, ob die Dotierstoffe (homogen) in das $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Gitter eingebaut werden. An den Y-dotierten Proben wurden zusätzlich Reduktionsversuche durchgeführt.

Das Dotieren hatte in keinem Fall halbleitende Eigenschaften zur Folge. Dies hat unterschiedliche Ursachen. Y wird nicht in nachweisbarer Menge in das $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Gitter eingebaut, sondern es bildet sich eine Y-reiche Phase. Die anderen Ionen werden in das Gitter eingebaut und führen zur Bildung von tiefliegenden Donator- bzw. hochliegenden Akzeptortermen. Der Bandabstand wurde zu etwa 4 eV abgeschätzt. Die hohe Aktivierungsenergie dieser Terme ist für die geringe Leitfähigkeit verantwortlich. Möglicherweise sind diese Terme nicht den Dotierungen zuzuordnen sondern Metallionen- bzw. Sauerstoff-leerstellen, die zur Erhaltung der Elektroneutralität gebildet werden.

Das Verhalten von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und von BaTiO_3 -Keramik mit TiO_2 -Überschuß unter reduzierenden Bedingungen wurde durch

gravimetrische, Mikrosonden-, Diffraktometer- und Leitfähigkeitsmessungen an keramischem $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ sowie an der oben erwähnten Mischungsreihe untersucht. $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ bildet bei der Reduktion Sauerstoffleerstellen und wird halbleitend (bei Raumtemperatur: $\rho \approx 10 \Omega\text{cm}$). Die Diffusionskonstante ist für diesen Stoff bei 1000°C um etwa 5 Zehnerpotenzen kleiner als bei BaTiO_3 . Die Zeit, die zum Einstellen des Leerstellengleichgewichts benötigt wird, wird dadurch bei Keramiken mit einem höheren Gehalt an Sekundärphase deutlich verlängert. Auch bei der Sauerstoffdiffusion sind die beiden oben erwähnten Gefügetypen unterscheidbar. Die Gleichgewichtskonzentration der Sauerstoffleerstellen ist in $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ um etwa Faktor 50...100 höher als in BaTiO_3 , das unter denselben Bedingungen reduziert wurde. Bei BaTiO_3 -Keramiken, die einige Prozent TiO_2 -Überschuß enthalten, ist der durch die Reduktion verursachte Gewichtsverlust etwa zu gleichen Teilen auf die Haupt- und auf die Sekundärphase zurückzuführen.

Ab einer Sauerstoffleerstellenkonzentration von etwa 7% ist das $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Gitter nicht mehr stabil. Es findet eine Phasenumwandlung statt. Die neue Phase hat ebenfalls ein Ba:Ti-Verhältnis von 6:17, ist ebenfalls monoklin, hat aber veränderte Gitterparameter. Sie ist auch in reduzierend gesinterter BaTiO_3 -Keramik mit TiO_2 -Überschuß nachweisbar.

Im technisch genutzten Bereich geringer TiO_2 -Überschüsse wirkt sich $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ am stärksten durch seinen Einfluß auf das Kornwachstum auf die Eigenschaften der Keramik aus. Eine andere wichtige Rolle spielt die Sekundärphase für das Redoxverhalten der Keramik. Diese wird von der Sekundärphase umso stärker beeinflusst, je höher der zugegebene TiO_2 -Überschuß ist.

Eine weitere Untersuchung von Kornwachstum und Redoxverhalten unter Berücksichtigung der Sekundärphase könnte wichtige Aufschlüsse über bisher ungeklärtes Verhalten der BaTiO_3 -Keramik geben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. D. Burbank, H. T. Evans Jr., Acta Cryst. 1 (1948) 330
- [2] H. Megaw, Proc. Roy. Soc. A 189 (1947) 261
- [3] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Solid State Comm. 6
(1968) 715
- [4] J. Daniels, K.-H. Hårdtl, D. Hennings, R. Wernicke,
Philips Res. Repts. 31 (1976) 487 Part I ... Part V
- [5] N.-H. Chan, R.K. Sharma, D. M. Smyth, J. Am. Cer Soc. 64
(1981) 356
- [6] N.-H. Chan, R.K. Sharma, D.M. Smyth, J. Am. Cer. Soc. 65
(1982) 167
- [7] N.-H. Chan, D. M. Smyth, J. Am. Cer. Soc. 67 (1984) 285
- [8] M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, A. K. Agarwal, B. F.
Flandermeyer, J. Mat. Sc. 19 (1984) 3159
- [9] S. A. Long, R.N. Blumenthal, J. Am. Cer. Soc. 54 (1971)
515
- [10] S. A. Long, R. N. Blumenthal, ibid. 577
- [11] N. G. Eror, D. M. Smyth, J. Sol. State Chem. 24 (1978)
235
- [12] F. A. Kröger, H. J. Vink: p. 307 in Solid State Physics
Vol. 3, Edited by F. Seitz, D. Turnbull, Academicpress,
New York, 1956
- [13] P. Gerthsen, R. Groth, K.-H. Hårdtl, phys. stat. sol. 11
(1965) 303
- [14] W. Heywang, J. Am. Cer. Soc. 47 (1964) 484
- [15] H. Ihrig, W. Puschert, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3081
- [16] M. Kahn, Am. Cer. Soc. Bull. 50 (1971) 676
- [17] L. Hanke, Siemens Forsch.- und Entwickl.- Ber. 8 (1979)
209
- [18] P. Gerthsen, B. Hoffmann, Solid-State Electr. 16 (1973)
617
- [19] B. Hoffmann, ibid. 623
- [20] B. Hoffmann, J. Appl. Phys. 50 (1979) 1156
- [21] J. F. Beaumard, P. Abelard, D.M. Smyth, Rev. Int. Hautes
Tempér. Fr. 20 (1983) 3
- [22] F. Kulcsar, J. Am. Cer. Soc. 39 (1956) 13

- [23] D. E. Rase, R. Roy, J. Am. Cer. Soc. 38 [1955] 102
- [24] H. C. Graham, N. M. Tallan, J. Am. Cer. Soc. 54 (1971) 548
- [25] T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker, D. Minor, J. Solid-State Chem. 9 (1974) 297
- [26] H. M. O'Bryan Jr., J. Thomson Jr. J. Am. Cer. Soc. 57 (1974) 522
- [27] H. B. Haanstra, H. Ihrig, J. Am. Cer Soc. 63 (1980) 288
- [28] U. Knauer, phys. stat. sol. (a) 65 (1981) K 109
- [29] E. Tillmanns, W.H. Baur, Acta Cryst. 26 (1970) 1645
- [30] H.M. O'Bryan Jr., J. Thomson, J. Am. Cer. Soc. 68 (1985) C 70
- [31] G. H. Jonker, Solid-State Electronics 7 (1964) 895
- [32] H. B. Haanstra, H. Ihrig, phys. stat. sol.(a) 39 (1977) K 7
- [33] H. Ihrig, phys stat sol. (a) 47 (1978) 437
- [34] H. Ihrig, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 55 (1978) 319
- [35] E. Ivers-Tiffée, ceramic forum int. / Ber. DKG 62 (1985) 76
- [36] R. Mauczok, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aachen, 1978
- [37] J. P. Guha, D. Kolar, 5th Konf. Keram. Elektron. (1974), Publ. Vyzk. Ustav Elektrotech. Keram. Hradec, Kreslowe Hradec
- [38] D. E. Rase, R. Roy, J. Am. Cer. Soc. 38 (1955) 393
- [39] S. Haussühl, J. Crystal Growth 40 (1977) 200
- [40] N. Köppen, A. Dietzel, Glastechn. Ber. 49 (1976) 199
- [41] L. K. Templeton, J. A. Pask, J. Am. Cer. Soc. 42 (1959) 212
- [42] T. Kubo, K. Shinriki, J. Chem. Soc. Jpn. 55 (1952) 49
- [43] T. Kubo, K. Shinriki, ibid. 52 (1949) 137
- [44] T. Kubo, K. Shinriki, ibid. 57 (1954) 621
- [45] A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, J. Mat. Sc. 18 (1983) 3041
- [46] A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, ibid. 3543
- [47] T. Yamaguchi, S. H. Cho, M. Hakamori, H. Kino, Ceramurgia Int. 2 (1976) 76
- [48] T. Nakayama, T. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 36 (1963) 569

- [49] T. Kubo, M. Kato, T. Fujita, Kogyo Kagaku Zasshi 70 (1967) 847 (jpn.)
- [50] K. K. Kelley, S.S. Todd, E. G. King, U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. No 5059 (1954) 37
- [51] A. Amin, M. A. Spears, B. M. Kulwicki, J. Am. Cer. Soc. 66 (1983) 733
- [52] Y. Suyama, A. Kato, Ceramurgia Int. 1 (1975) 5
- [53] F.F. Lange, J. Am. Cer. Soc. 65 (1982) C 23
- [54] H. Rehme, Z. angew. Physik 29 (1970) 173
- [55] H. Rehme, phys. stat. sol. 26 (1968) K 1
- [56] K. Lubitz in Proceedings of the 5th International Round Table Conference on Sintering, Portoroz, 1981, Elsevier North Holland Amsterdam
- [57] H. Thomann in Tagungsband Elektro- und Magnetokeramik, Celle, 1981, s. 111
- [58] I. Sunagawa, T. Yasuda, J. Crystal Growth 65 (1983) 43
- [59] H. Schmelz, H. Thomann, ceramic forum int. / Ber. DKG 61 (1984) 199
- [60] H. Schmelz, A. Meyer, ceramic forum int. / Ber. DKG 59 (1982) 436
- [61] C. Wagner Z. Elektrochemie 65 (1961) 581
- [62] M. F. Yan, R. M. Cannon, H.K. Bowen, Mat. Sc. Res. 14 (1980) 276
- [63] L. Hanke, H. Schmelz, ceramic forum int. / Ber. DKG 59 (1982) 221
- [64] H. A. Sauer, S.S. Flaschen, Am. Cer. Soc. Bull. 39 (1960) 304
- [65] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, New York, 1971, S. 101
- [66] W. Känzig, Phys. Rev. 98 (1955) 549
- [67] W. Heywang, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 47 (1970) 674
- [68] W. Niesel, Ann. Phys. 10 (1952) 336
- [69] B. Schulz, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1974
- [70] G. Ondracek, B. Schulz, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 48 (1971) 525
- [71] R. K. Sharma, N.-H. Chan, D. M. Smyth, J. Am. Cer. Soc. 41 (1981) 448

- [72] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, Radiation Effects 73 (1983) 307
- [73] G. H. Jonker, E. E. Havinga, Mat. Res. Bull. 17 (1982) 345
- [74] J. Pause, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1982
- [75] H. E. Göbel, Adv. in X-Ray Anal. 25 (1982) 315
- [76] G. H. Jonker, W. Kwestroo, J. Am. Cer. Soc. 41 (1958) 390
- [77] J. W. Visser, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 89
- [78] P. Gerthsen, K.-H. Härdtl, A. Csillag, phys. stat. sol. (a) 13 (1972) 127
- [79] A. E. Paladino, J. Am. Cer. Soc. 48 (1965) 476
- [80] W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases Academic Press, New York 1960, S. 39
- [81] R. Wernicke, Dissertation, RWTH Aachen, 1975
- [82] C. Schaffrin, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1975
- [83] H. Arend, L. Kihlberg, J. Am. Cer. Soc. 52 (1969) 63
- [84] W. Jost, H. J. Oel, Z. Phys. Chem. 13 (1957) 266
- [85] L. J. van der Pauw, Philips. Res. Repts. 13 (1958) 1
- [86] R. J. Panlener, R. N. Blumenthal, J. Am. Cer. Soc. 54 (1971) 610
- [87] H.-J. Beie, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1981
- [88] P. V. Lambeck, G. H. Jonker, Ferroelectrics 22 (1978) 729
- [89] H. J. Hagemann, Dissertation, RWTH Aachen, 1980
- [90] N.-H. Chan, D. M. Smyth, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1584
- [91] Y. H. Hu, M. P. Harmer, D. M. Smyth, J. Am. Cer. Soc. 68 (1985) 372
- [92] H. F. Kay, P. Vousdan, Phil. Mag. 7 (1949) 1019
- [93] W. J. Merz, Phys. Rev. 76 (1949) 1221
- [94] G. Tomandl, Proceed. 5th Int. Conf. "Sintering and Related Phenomena", Notre Dame, (1979), 61

Liste der verwendeten Formelzeichen

a	Kugelradius
c	Konzentration
c_f	Konzentration für $t \rightarrow \infty$
c_i	Anfangskonzentration
c_0	Löslichkeit eines unendlich großen Teilchens
c_r	Löslichkeit eines Teilchens mit dem Radius r
c^*	mittlere Konzentration
C	Kapazität
C	Curie-Weiß-Konstante
d	Probendicke
D	Diffusionskonstante
D	Netzebenenabstand
e	Elementarladung
E	Elektrische Feldstärke
E_D	Abstand Donatorterm - Unterkante Leitungsband
E_g	Bandabstand
E_μ	Aktivierungsenergie der Beweglichkeit
F_{iD}	Formfaktor
h	Planck'sches Wirkungsquantum
k	Boltzmannkonstante
K	Konstante
m_i	Anfangsgewicht
m_f	Gewicht für $t \rightarrow \infty$
m_n	Effektive Masse des Elektrons
m_p	Effektive Masse des Lochs
m_{BT}	Relative Molekülmasse von $BaTiO_3$
$m_{Ba_6Ti_{17}O_{40}}$	Relative Molekülmasse von $Ba_6Ti_{17}O_{40}$
m_O	Relative Molekülmasse von Sauerstoff
$M_{Ba_6Ti_{17}O_{40}}$	Masseanteil an $Ba_6Ti_{17}O_{40}$
n	Elektronenkonzentration
N_A	Akzeptorendichte an der Kornoberfläche
N_C	Effektive Dichte im Leitungsband
N_L	Loschmidt'sche Zahl
N_O	Zahl der Sauerstoffionen pro Einheit
p	Konzentration der Defektelektronen
Q	Aktivierungsenergie

r	Radius
R	Widerstand
R	Gaskonstante
S	Abweichungsfunktion
t	Zeit
T _C	Curie-Weiß-Temperatur
T _E	Eutektische Temperatur
T _S	Sintertemperatur
v _D	Volumenanteil der eingestreuten Phase
v _{B₆T₁₇}	Volumenanteil von Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀
V	Leerstelle
V _m	Molvolumen
W(t)	Relativer Gewichtsverlust zur Zeit t
W _f	Maximaler relativer Gewichtsverlust
x	Weg
z	Zahl der Phasen
Z	Wechselstromwiderstand
α _i	Winkel zwischen Feldachsen und Ellipsoidachsen
γ	Freie Oberflächenenthalpie
δ	Verlustwinkel
Δ	Symbol für Differenz
ε	Permittivitätszahl
ε ₀	Elektrische Feldkonstante
ε _D	Permittivitätszahl der eingestreuten Phase
ε _M	Permittivitätszahl der Matrix
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger
μ _n	Beweglichkeit der Elektronen
μ _p	Beweglichkeit der Löcher
ρ	Spezifischer Widerstand
ρ	Dichte
σ	Spezifische Leitfähigkeit
Σ	Symbol für Summe
Φ	Höhe des Potentialbergs
ω	Kreisfrequenz
[]	Symbol für Konzentration

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Oel für Anregung und Förderung der Arbeit,

Herrn Dr. Thomann für die Möglichkeit, diese Arbeit in den Siemens Forschungslaboratorien, Abteilung ZFE AMF 2, durchzuführen und sein Interesse am Fortgang der Arbeit,

den Herren Dr. Hanke und Prof. Dr. Tomandl für die Betreuung der Arbeit und die ständige Bereitschaft zu Diskussionen,

Herrn Dr. Göbel und Mitarbeitern für Röntgendiffraktometeruntersuchungen,

Herrn Dr. Meyer und Mitarbeitern für Untersuchungen mit der Mikrosonde,

Herrn Burger für REM - Untersuchungen,

Herrn Beie, Institut für Werkstoffwissenschaften III, für die Zusammenarbeit bei Kapitel 4.2.2

und allen Mitarbeitern der Abteilung AMF 2, besonders den Zimmerkollegen, für Hilfe in Rat und Tat.

Lebenslauf

- 19.10.1955 geboren in Erlangen als Sohn des Bau-
ingenieurs Alfred Bast und seiner Frau Luise,
geb. Auerbacher
- 1962 - 1966 Volksschule Erlangen - Bruck
- 1966 - 1975 Gymnasium Fridericianum Erlangen
(Humanistisches Gymnasium)
- 21.6.1975 Reifeprüfung
- 1975 - 1981 Studium an der Universität Erlangen -
Nürnberg
- Studienfach: Werkstoffwissenschaften mit dem
Hauptfach Glas und Keramik
- 1977 Diplomingenieur - Vorprüfung
- 1980 Diplomingenieur - Hauptprüfung
- 1980 - 1981 Diplomarbeit mit dem Thema: "Messung des
thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas
oberhalb der Einfriertemperatur"
- 1981 - 1985 Doktorand bei: Siemens AG, Forschungslabora-
torien, Abteilung Elektrokeramik

